

N° D'ORDRE

297

Série A

N° 273

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Simon J. LUBOWSKY

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THESE. — RECHERCHES SUR L'OXYDE DE TITANE CRISTALLISÉ.

2^e THESE. — ETUDE SUR L'ADSORPTION.

Soutenues le

18 DECE 1933

1933 devant la Commission d'Examen.

MM. PASCAL, *Président.*

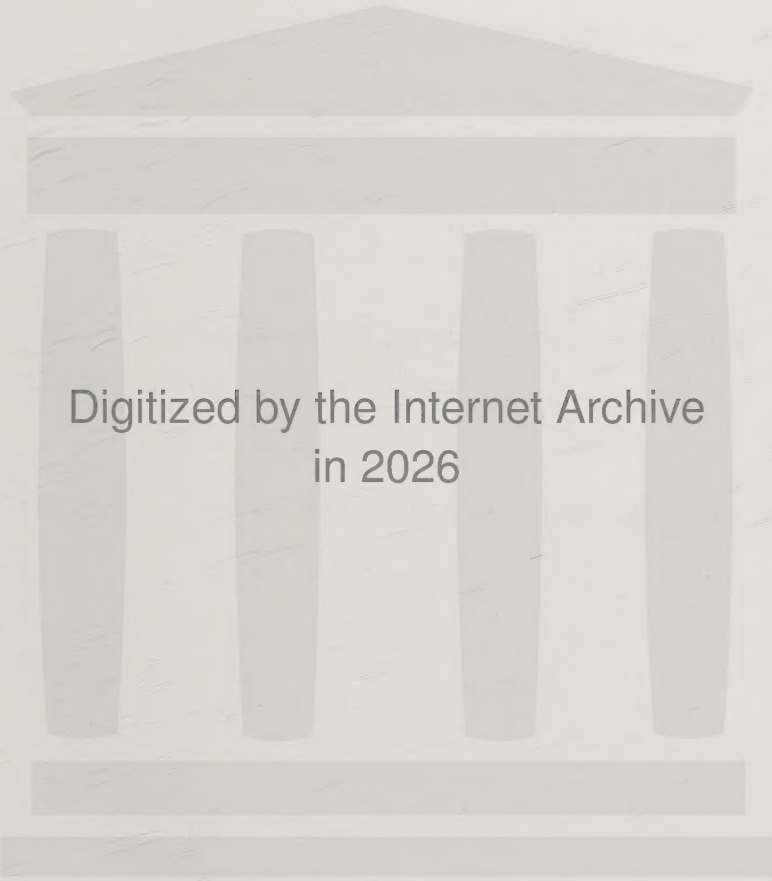
GUICHARD

DARMOIS

} *Examineurs.*

P A R I S
EDITIONS « LE TRIANGLE »
8, Rue Stanislas

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE
297
Série A
N° 273

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Simon J. LUBOWSKY

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OXYDE DE TITANE CRISTALLISÉ.

2^e THÈSE. — ÉTUDE SUR L'ADSORPTION.

Soutenues le

1933 devant la Commission d'Examen.

MM. PASCAL, *Président.*

GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
DARMOIS	

P A R I S
EDITIONS « LE TRIANGLE »

8, Rue Stanislas

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen
Doyen honoraire

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

M. MOLLIARD.

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

A. LEDUC.

Emile PICARD.

Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.

A. DEREIMS.

Professeurs honoraires

E. GOURSAT. Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET. Electrotechnique générale.
F. WALLERANT. Minéralogie.
P. PAINLEVÉ. Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE. Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY. Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN. Chimie générale.
Emile BOREL. Calcul des probabilités et Physique mathématique.

L. MARCHIS. Aviation.
Jean PERRIN. Chimie physique.
H. ABRAHAM. Physique.
E. CARTAN. Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD. Physiologie végétale.
L. LAPICQUE. Physiologie générale.
E. VESSIOT. Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON. Physique.
J. DRACH. Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY. Physique.
Charles PÉREZ. Zoologie.
Léon BERTRAND. Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD. Botanique.

Professeurs

R. LESPIEAU. Théories chimiques.
Paul MONTEL. Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT. Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD. Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ. Biologie maritime.
P. PORTIER. Physiologie comparée.
E. BLAISE. Chimie organique.
G. JULIA. Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD. Géographie physique et géologie dynamiq.
Eugène BLOCH. Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT. Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB. Géologie.
P. PASCAL. Chimie minérale.
V. AUGER. Chimie appliquée.
H. BÉNARD. Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON. Astronomie.
L. BLARINGHEM. Botanique.
C. MAUGUIN. Minéralogie.
A. DENJOY. Mathématiques générales.
A. DUFOUR. Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
H. BÉGIN. Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE. Théories physiques.
G. RIBAUD. Hautes températures.

E. PÉCHARD. Chimie (Enseigt P.C.N.).
A. GUILLET. Physique.
M. GUICHARD. Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie.
G. BRUHAT. Physique.
E. DARMOIS. Physique.
A. DEBIERNE. Radioactivité.
L. DUNOYER. Optique appliquée.
M. JAVILLIER. Chimie biologique.
L. JOLEAUD. Paléontologie.
H. MOUTON. Chimie physique.
F. PICARD. Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY. Zoologie.
M. FRÉCHET. Calcul des Probabilités et Physique mathémat.
FOCH. Mécan. expér. des fluides.

PAUTHENIER. Physique (P. C. N.).
M^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.
CHRÉTIEN. Optique appliquée.
FREUNDLER. Chimie (P. C. N.).
P. JOB. Chimie générale.
LABROUSTE. Physique du Globe.
PRENANT. Zoologie.
VILLEY. Mécanique physique et expérimentale.
BOHN. Zoologie (P. C. N.).
COMBES. Sciences natur. (P.C.N.).
GARNIER. Mécanique rationnelle.
PÉRÉS. Mécanique des fluides.
HACKSPILL. Chimie (P. C. N.).
LAUGIER. Physiologie générale.
TOUSSAINT. Technique aéronautique.
M. CURIE. Physique (P. C. N.).

Secrétaire A. PAGAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A

Monsieur PAUL PASCAL

Professeur à la Sorbonne

Hommage de reconnaissance.

A la mémoire de MA MÈRE

AVANT-PROPOS

Pendant la guerre et jusqu'à la fin de l'année 1921, j'ai été employé comme chef des laboratoires de la Metal and Thermit Corporation à Jersey City, New Jersey (Etats-Unis d'Amérique), maison chimico-métallurgique bien connue.

Après un séjour d'une année en Europe, j'ai repris mes travaux dans cette firme comme ingénieur des recherches spéciales. Il fallait principalement établir des faits scientifiques non encore connus ou insuffisamment étudiés sur le rutil, un oxyde de titane cristallisé et naturel dont ladite compagnie possède dans l'Etat de Virginie, en Amérique, des gisements presque inépuisables.

Le but pratique envisagé était l'utilisation des découvertes possibles pour des applications industrielles.

Ces travaux devaient embrasser des recherches:

- a) chimiques,
- b) céramiques,
- c) électriques,
- d) métallurgiques,

et ont été effectués pour la plus grande partie dans les laboratoires de:

Metal and Thermit Corporation, New Jersey;

Rutgers University, New Brunswick, N. Y.;

Bureau of Standards, Washington, D. C.

Les recherches durèrent huit ans, de 1923 à 1931.

Un grand nombre de faits furent établis. Les pages suivantes donnent la description et l'analyse de la découverte la plus fondamentale dans chacune des sections *a*, *b*, *c*, *d*.

Dans leur ensemble, ces découvertes constituent le sujet de cette thèse.

La caractéristique commune à ces faits fondamentaux est qu'ils sont extrêmement simples et précis. Les expériences qui servirent à les établir peuvent être effectuées à l'aide des appareils les plus rudimentaires.

Dans chaque cas, la priorité fut établie par des brevets américains et étrangers.

Les transformations brevetées ont servi ou peuvent servir comme principes de procédés industriels, puisque d'une exécution facile, et pouvant mener à une production d'un rendement très élevé.

Pour les figures, nous nous sommes servi des catalogues des maisons de commerce qui nous avaient fourni les appareils de laboratoire.

Les figures des plaquettes d'essai ont été dessinées d'après nature.

Avant de terminer cet avant-propos, nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à M. le Professeur Paul Pascal, pour ses encouragements et ses précieux conseils, ainsi que pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre thèse.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements à MM. M. Guichard et E. Darmois, professeurs à la Sorbonne, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

PARTIE PRELIMINAIRE.

Revue historique

Nous donnons ici une revue très sommaire de quelques faits bien connus de l'histoire du titane ayant une relation directe avec les recherches suivantes et leur servant d'introduction.

LE TITANE MÉTALLIQUE

Les matières premières servant à la production du titane et de ses composés peuvent être obtenues en quantités pratiquement illimitées. Les minerais les plus exploités sont le rutile, l'oxyde titanique cristallisé presque pur et l'ilménite, un titanate de fer d'une composition chimique variable.

Cet élément fut découvert en 1791 par Grégor, un prêtre anglais. Depuis, l'isolation du titane élémentaire fut entreprise par de nombreux chercheurs.

Les travaux les plus souvent cités sont ceux de Lampadius (1799) et de Berzelius (1825).

Moissan fut le premier qui réussit à produire dans son four électrique un titane métallique d'une pureté de 98 % (1).

En 1910, Hunter obtint par la méthode de Nilson-Petersen, modifiée par lui-même, un métal d'une pureté de 99,9 %. Cette méthode est basée sur la réduction du tétrachlorure (TiCl_4) par le sodium dans une bombe en acier maintenue au rouge (2).

(1) H. MOISSAN : *Traité de Chimie minérale*, vol. 2, 1905, p. 492.

(2) Hunter, M. A. : J. Am. Chem. Soc. 32-330; 1910.

Billy a simplifié la méthode de Hunter. Il entraîne la vapeur de chlorure (TiCl_4) par l'hydrogène sur du sodium fondu enduit d'une couche d'hydrure.



Les quantités de métal pouvant être produites par ces méthodes exactes sont insuffisantes pour les besoins des recherches métallurgiques.

En 1924, le rutil fut réduit par un procédé industriel aluminothermique de S. Lubowsky (2).

Le métal obtenu par ce procédé est cristallin, d'une pureté médiocre mais suffisante pour les buts métallurgiques, et peut être produit en n'importe quelle quantité.

LES OXYDES

Le monoxyde (TiO).

Selon quelques expérimentateurs, on peut obtenir cet oxyde à l'état impur en réduisant le TiO_2 par le carbone à une température très élevée et en absence d'air. Selon d'autres, on obtient cet oxyde en réduisant l'oxyde titanique par un excès de titane métallique vers 1.500° .

Le sesqui-oxyde.

Ebelmen a préparé le sesqui-oxyde de titane en réduisant le dioxyde par l'hydrogène à une température élevée.

Friedel et Guérin ont obtenu un produit bien cristallisé en chauffant le dioxyde dans un courant d'hydrogène et de vapeur de tétrachlorure.

Billy a réduit le dioxyde par le titane métallique en excès à l'abri de l'air de 900-1.000. Il a obtenu une poudre violette (3).

(1) C. R. **158**-578; 1914.

(2) Iron Age, vol. 113, p. 907; 1924.

(3) BILLY, Ann. Chim. Phys. (9)-**16**-5; 1921.

Le dioxyde (TiO_2). L'oxyde titanique.

a) *Cristallisé.*

A l'état naturel, cet oxyde existe en trois variétés allotropiques sous la forme de minéraux: le rutile (quadratique), la brookite (romboédrique) et l'anatase (quadratique). Les trois modifications du dioxyde ont été reproduites par synthèses minéralogiques. A l'état pur, ces minéraux sont incolores. A l'état naturel, ils sont de toutes couleurs. C'est le rutile qui forme principalement le sujet des recherches suivantes.

b) *Amorphe.*

Le dioxyde précipité par l'hydrolyse ses solutions sulfuriques est connu dans l'industrie sous la dénomination de « blanc de titane pur ». C'est une poudre blanche à froid. Etant calciné, à mesure que la température s'élève, l'oxyde devient d'un jaune de plus en plus foncé. Cette couleur disparaît au cours du refroidissement.

La densité de l'oxyde dépend de la température de la calcination qu'il a subie. Elle varie de 3,9 environ 600° C. jusqu'à 4,25 environ 1.200° C.

L'indice de refraction (2,2) est considérable et d'une grande importance, l'oxyde étant considéré comme un pigment.

La solubilité du dioxyde amorphe est très faible dans les acides chlorhydrique et nitrique, même concentrés et chauds.

L'acide sulfurique chaud le convertit graduellement en sulfate titanique soluble dans l'eau acidifiée.

LES TITANATES

Les minéraux où l'oxyde de titane joue le rôle d'acide sont nombreux. Ils sont pour la plupart complexes. Le plus important parmi ces minéraux, du point de vue de la minéralogie comme de celui de l'industrie, est le titanate de fer, l'ilménite.

Presque tous ces titanates ont été reproduits par synthèse comme spécimens minéralogiques.

La synthèse de titanates alcalins et alcalino-terreux, et par-

ticulièrement les titanates solubles dans les acides et utilisables dans l'industrie, forme le sujet principal de la partie chimique de cette thèse.

Matériaux essentiels et spéciaux employés dans les expériences

MINÉRAUX

I) Le rutile. Fourni par Rutile Company of America.

Analyse chimique:

TiO ²	96	%
FeO	2,10	%
SiO ²	1,75	%

II) Le rutile purifié.

a) Par l'extraction de FeO.

Le minerai sous forme d'une poudre fine est chauffé dans l'acide sulfurique (30 % par vol.) à 90°. La dissolution de l'oxyde ferreux est activée par l'hydrogène naissant développé dans la solution par l'addition du zinc métallique ou par le courant électrique.

Analyse chimique:

TiO ²	97,75	%
FeO	0,25	%
SiO ²	1,85	%

b) Rutile (a) chauffé dans l'acide fluorhydrique. Lavé et séché.

Analyse chimique:

TiO ²	99,40	%
FeO	0,27	%
SiO ²	0,23	%

III) L'ilménite. Fourni par la même firme.

Analyse chimique:

TiO ²	49,8	%
FeO	35,7	%
Fe ² O ³	12,4	%
SiO ²	1,9	%

IV) Giobertite. CO^3Mg . De Grèce ou de Californie. Très pure.

V) Magnésie calcinée. MgO .

Analyse chimique:

MgO 99,2 %

SiO^2 0,65 %

VI) Marbre. (CO^3Ca). Pureté: 98,7 %.

VII) Chaux. Pureté: 99,2 % CaO .

MATÉRIAUX FOURNIS PAR DES MAISONS
DE COMMERCE

VIII) Magnésie (MgO). Oxyde de magnésium cristallisé dans le four électrique.

Pureté: 99,8 % MgO .

IX) Oxyde de baryum (BaO). Chim. pur.

X) Oxyde de strontium (SrO). Chim. pur.

XI) Aluminium métallique granulé.

Mailles: 7, 12, 32 par cm. linéaire (correspondant aux tamis de 16, 30, 80 fils au pouce).

MATÉRIAUX PRÉPARÉS AU LABORATOIRE

XII) Sulfate de sodium et titanyle en solution.

XIII) Sulfate double de magnésium et de titane en solution.

XIV) Sulfate double de magnésium et de titane en cristaux.

XV) Oxyde titanique amorphe précipité de XII.

XVI) Oxyde titanique amorphe précipité de XIII.

La description de ces matériaux et de leur préparation est donnée dans la partie chimique de la thèse.

**Méthodes de dosages
suivies au cours des travaux**

Les principes de ces méthodes sont généralement connus. Ce que nous avons modifié dans certains cas est uniquement d'ordre manipulatif.

I. DOSAGES GRAVIMÉTRIQUES

Nous avons employé des méthodes pondérales, principalement dans l'analyse des matières premières et dans les dosages de vérification.

a) Précipitation de l'hydrate de titane par hydrolyse du sulfate au moyen de SO^2 .

La liqueur acide est à peu près neutralisée par l'ammoniaque. Une faible turbidité devient apparente. 40 centimètres cubes d'acide sulfureux sont ajoutés et le volume total de 400 centimètres cubes est chauffé et maintenu à l'ébullition pendant 60 secondes. L'oxyde hydraté de titane est précipité quantitativement.

Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau acidifiée. Ensuite il est séché à l'étuve à une température de 105° et calciné dans un creuset de platine ou porcelaine. Il est pesé à l'état refroidi.

b) Précipitation de l'oxyde de titane par hydrolyse en présence des acétates.

La liqueur est neutralisée comme dans a).

Ensuite on ajoute:

1 centimètre cube de bisulfate d'ammonium,

15 gr. d'acétate d'ammonium,

20 gr. d'acide acétique glacial.

Le volume total de 400 centimètres cubes est maintenu à l'ébullition pendant 60 secondes.

La précipitation de l'oxyde est complète. Le précipité est traité comme dans a).

II. DOSAGES OXYDIMÉTRIQUES

Nous avons employé les méthodes volumétriques dans l'analyse des différents composés de titane à l'état de liqueurs et de cristaux.

Tous les titrages ont été précédés d'une réduction du titane à l'état trivalent par l'hydrogène naissant. Dans ce but, nous avons passé les solutions acides à travers un amalgame de zinc granulé contenu dans le tube d'un réducteur de « Jones » (fig. 1). Durant l'opération, les liqueurs titrées dans des fioles

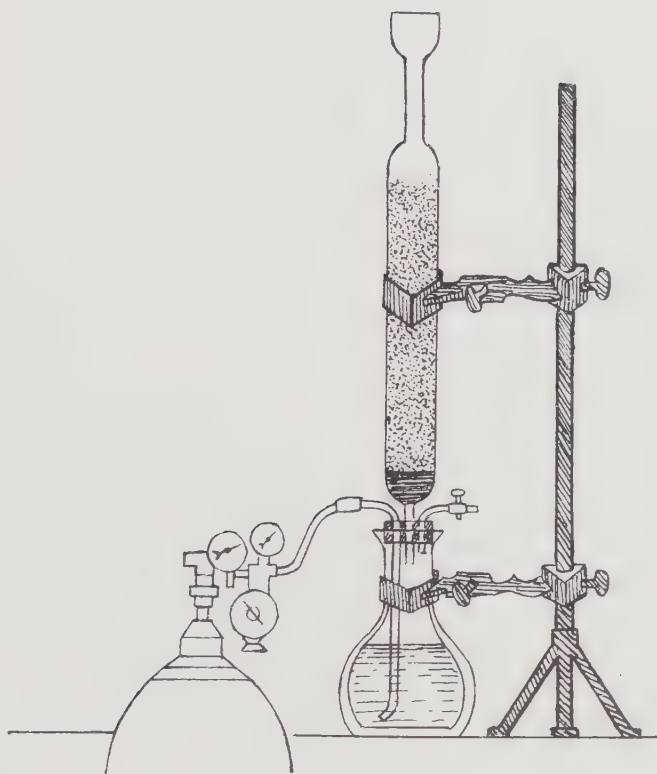


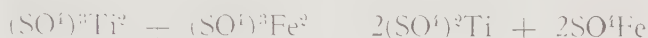
Fig. 1. — Réducteur à l'hydrogène.

coniques ont été mises à l'abri du contact direct de l'air par un courant d'anhydride carbonique.

a) Méthode au sel ferrique.

Principe:

La solution de titane trivalent est oxydée par le sulfate ferrique. On se sert du sulfocyanate de potassium comme indicateur.



Modification manipulative.

Nous avons employé comme sel ferrique le sulfate ferrique ammoniacal.

b) Méthode au bleu de méthylène.

Principe:

En milieu chlorhydrique, le chlorure titaneux réduit cette matière colorante quantitativement au blanc de méthylène.



Manipulation:

9,34 gr. de bleu de méthylène chimiquement pur par litre d'eau correspond à une liqueur 0,05 normale.

Le titrage par cette liqueur d'un titre fixé se produit rapidement jusqu'à coloration bleue définitive et persistante.

III. MÉTHODE RAPIDE POUR LA DISSOLUTION DU TITANE MÉTALLIQUE

On met 0,1 gr. de métal pulvérisé dans une capsule en platine. On ajoute 10 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, puis, lentement, 5 gouttes de HNO_3 . Une réaction violente commence aussitôt et s'affaisse rapidement. Toute la matière métallique est en solution. Le résidu représente la matière minérale.

Remarque : Toutes les autres méthodes d'analyse chimique que nous avons employées au cours de nos recherches, comme celles de la dissolution des matériaux, du dosage des matières autres que le titane, ou de la séparation du titane d'avec les autres éléments, se trouvent dans des traités de chimie analytique d'auteurs connus, tels de Treadwell, Scott, Barral, Hildebrand, Thornton, etc.

PARTIE CHIMIQUE

a) Mise en solution du rutile directe et incomplète

Pour obtenir des composés chimiques de l'oxyde titanique cristallisé, le plus simple eût été d'employer quelque dissolvant direct.

ESSAIS ANTÉRIEURS

Divers chercheurs industriels ont tenté de résoudre ce problème et en font mention dans leurs brevets. Il sont tous d'avis que, par un traitement direct, on n'obtient qu'une dissolution partielle du rutile.

NOS PROPRES EXPÉRIENCES

A de nombreuses reprises, nous avons essayé d'augmenter la solubilité du rutile par des voies différentes.

1) *Division mécanique du minerai*

Nous avons employé toutes les méthodes recommandées de pulvérisation, savoir: le traitement du minerai dans des broyeurs à boulets, à sec et à l'eau, dans des moulins de colloïdes, le tamisage fractionné, etc. Dans certains cas, la poudre obtenue était presque impalpable. Elle passait un tamis de 300-400 fils au pouce.

2) *Dissolvants composés d'acides forts*

Les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique, mélangés dans des combinaisons diverses de constituants et de proportions, à températures différentes, ont été essayés dans ce but. Nous avons obtenu le meilleur résultat dans l'expérience suivante.

TRAITEMENT FRACTIONNÉ DU RUTILE PAR L'ACIDE SULFURIQUE A TEMPÉRATURE ÉLEVÉE

10 gr. de rutile passés par un tamis à 325 fils par pouce furent malaxés dans une capsule en porcelaine avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

Le récipient fut chauffé dans un four à moufle à 270° pendant 10 minutes.

Le gâteau refroidi fut lessivé et le résidu soigneusement lavé avec de l'eau acidulée et séché à l'étuve à 120°.

Le résidu (a) pesait 6,72 gr.

L'extraction (1) = 33 %.

Le traitement fut répété sur le résidu (a).

Résidu (b) pesait 5,7 gr.

L'extraction (2) = 10 %.

L'extraction totale est donc :

$$33 \% + 10 \% = 43 \%$$

Remarque : Il est surprenant que la solubilité des fractions successives diminue aussi rapidement. La seule explication plausible est que le rutile n'existe pas comme une substance homogène. Au microscope, on voit distinctement une grande variété de constituants de toutes couleurs. Ces constituants sont probablement d'une solubilité inégale selon leur cristallisation ou leur degré de vitrification. Par la suite, nous aurons plusieurs occasions d'éclaircir l'importance de la vitrification telle que nous l'envisageons.

CHOIX D'UNE MÉTHODE D'ATTAQUE INDIRECTE DU RUTILE

Les tentatives pour dissoudre le minerai directement dans les acides minéraux durent être abandonnées comme impraticables. En conséquence, il fallut choisir un mode d'attaque indirect.

Nous avons considéré comme applicables dans notre cas les procédés connus suivants :

- 1) Attaque au chlore (1);
- 2) Attaque à l'azote de l'air (2);

(1) I., F. Barton, U.S.P., 1.179.394, 1916.

Hunter, M.A. J. Am. Chem. Soc. 32-333, 1910.

Carteret et Devaux B. F. 558240, 1922, B. F. 632087, 1927.

(2) Bosh (Badische Anilin) U.S.P., 957.842, 1910; 957.843, 1910.

Bichowsky et Harthan, U.S.P., 1.391.147, 1921; 1.391.148, 1921; 1.408.661, 1922.

3) Fusions alcalines.

Nous nous sommes décidé pour l'étude de la méthode des fusions, comme la plus simple et la moins exploitée du point de vue technologique.

b) Synthèse du titanate de sodium directe et partielle

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les fusions de l'oxyde de titane cristallisé, soit sous la forme de rutil, soit sous celle d'ilménite, avec les alcalis en excès, ont été employées comme un moyen de dissolution des minéraux de titane depuis la découverte de cet élément.

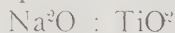
A partir de 1910, de nombreux chercheurs ont essayé cette méthode dans des buts industriels (1).

Plus récemment, l'idée se précisa que dans ces attaques il s'agissait plutôt d'une sorte de synthèse à proportions théoriques, que d'une fusion liquide (2). Les températures employées furent relativement basses. On était généralement d'accord sur le fait que la difficulté principale et inhérente à cette méthode était l'action corrosive des alcalis fondus sur les appareils. Pourtant, par la suite, on trouva que certains alliages de fer de la série nickel-chrome résistaient suffisamment bien à l'attaque par ces pâtes corrosives.

NOS PROPRES RECHERCHES

Proportions des constituants dans le mélange

Notre but était de réaliser la synthèse directe d'un titanate neutre anhydre, TiO^3Na^2 en approchant dans le mélange, autant que possible, les proportions théoriques de



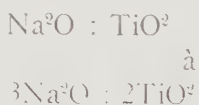
(1) Gregory, U.S.P., 1.734.034, 1920.

Rossi et Barton, U.S.P., 1.106.406, 1914; 1.106.407, 1914; 1.166.547, 1916.

(2) L. W. Ryan (Titanium pigment) U.S.P., 1.697.929, 1929.

Billy et Zuber, B.F., 613.492, 1926.

Par la suite, pour atteindre la complète décomposition du rutile, nous fûmes obligés d'augmenter la proportion de la soude au rutile de



MANIPULATION

Matériaux.

- 1) Soude caustique de commerce, de 95 % NaOH environ.
- 2) Rutile finement pulvérisé et passé au tamis de 325 fils au pouce.
- 3) Eau filtrée.

Opération.

Les matériaux, dans les proportions voulues, furent introduits, sous la forme d'un lait épais, dans un malaxeur en acier et agités à chaud pendant trois heures. La masse qui en résultait fut ensuite séchée sur un plat de porcelaine à 270° durant quelques heures.

Chauffage.

Le chauffage de la pâte fut exécuté dans un moufle à gaz. Comme récipients on employa des capsules en platine ou en acier au nickel-chrome. La durée du chauffage était d'une heure au moins. La température, dans la plupart des cas, était celle de 650°; mais, dans certaines expériences, on la variait légèrement. La masse calcinée forme une poudre jaunâtre.

Méthode.

Pour chaque expérience, 100 gr. de cette poudre furent soigneusement lessivés avec de l'eau à 90°.

La masse qui en résulte et qui est libérée de la soude soluble dans l'eau, nous la désignons par

Résidu a.

Ce résidu fut ensuite traité dans un récipient en porcelaine par l'acide sulfurique dilué (40 % H^2SO^4 par vol.) et chaud (140°).

La matière non dissoute qui restait dans la capsule fut lavée avec de l'eau acidifiée et séchée dans une étuve à 120°.

Cette matière, qui évidemment consiste en rutile non décomposé, nous la désignons par

Résidu b.

Ce résidu étant pesé, le poids obtenu fut diminué de celui de l'oxyde de fer qu'il renfermait.

Dans les mélanges à proportions moléculaires, nous avons apparemment employé un excès d'oxyde basique, puisque le rutile ne contient que 96 % TiO . Cet excès fut presque toujours balancé par les impuretés contenues dans les produits basiques de commerce.

NOTATION

Nous désignons dans la partie chimique (dans l'ordre alphabétique) par

- a le % de matière basique dans les produits calcinés;
- b le poids — — — —
- c le % d'oxyde titanique combiné;
- d la durée du chauffage;
- e le poids d'échantillon;
- f la valeur du facteur (base de Na_2O);
- f_1 — — (base de MgO);
- i le poids d'impuretés;
- l le % d'oxyde titanique libre;
- m le poids d'oxyde titanique contenu;
- p le % de pureté d'oxyde;
- r le poids d'oxyde titanique en résidu;
- r_1 le poids du résidu;
- s le % d'oxyde titanique soluble;
- s_1 le poids de matière rendue soluble (solubilisée);
- s_2 le % de titanate soluble;
- t températures;
- y poids moléculaire de TiO_2 ;
- v — — Na_2O ;
- w — — MgO .

Relations entre les variables.

Quelques-unes de ces valeurs sont reliées par les équations suivantes:

$$1) s = 100. \frac{(m - r)}{m}$$

$$2) r = r_1 - i$$

$$3) m = ef$$

$$4) f = p. \frac{y}{v + y + b(v + y)}$$

$$5) s_2 = 100. \frac{v}{s_1}$$

$$6) f_1 = \frac{w + y}{y}$$

$$7) s_2 = sf$$

EXPÉRIENCES

Les expériences suivantes, choisies parmi un grand nombre, pourront servir à mettre en lumière le mécanisme de la réaction en question.

Remarque : (r) correspond évidemment au résidu (b) purifié.

Série A

Proportions moléculaires

Na²O : TiO² :: 62:80

Mélange:

400 gr. de rutile

400 gr. de soude caustique

300 cm³ d'eau

Exp. I.

Données:

t 650°

d 1 heure

r 15,5 gr.

f 54 %

m 54 gr.

Calcul:

$$s = \frac{54 \text{ gr.} - 15,5 \text{ gr.}}{54 \text{ gr.}} \times 100 = 71,3 \%$$

Exp. 2

Données:

t = 700°
d = 1 heure
r = 15,7 gr.
f = 54 %
m = 54 gr.

Calcul:

$$s = \frac{54 \text{ gr.} - 15,7 \text{ gr.}}{54 \text{ gr.}} \times 100 = 71 \%$$

Exp. 3.

Données:

t = 650°
d = 3 heures
r = 15,2 gr.
f = 54 %
m = 54 gr.

Calcul:

$$s = \frac{54 \text{ gr.} - 15,2 \text{ gr.}}{54 \text{ gr.}} \times 100 = 71,8 \%$$

La décomposition du rutile (s) est évidemment insuffisante. Dans la série suivante, nous avons augmenté la proportion de soude.

Série B

Proportions moléculaires avec un excès de soude de 25 %

5,4 Na²O : TiO² :: 77,6 : 80

Mélange:

400 gr. de rutile
500 gr. de soude caustique
400 cm³ d'eau.

Exp. 4.

Données:

$$\begin{aligned} t &= 650^{\circ} \\ d &= 1 \text{ heure} \\ r &= 7,9 \text{ gr.} \\ f &= 48,8 \% \\ m &= 48,8 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Calcul:

$$s = \frac{48,8 \text{ gr.} - 7,92 \text{ gr.}}{48,8 \text{ gr.}} \times 100 = 83,8 \%$$

Exp. 5.

Données:

$$\begin{aligned} t &= 700^{\circ} \\ d &= 1 \text{ heure} \\ r &= 8,2 \text{ gr.} \\ f &= 48,8 \% \\ m &= 48,8 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Calcul:

$$s = \frac{48,8 \text{ gr.} - 8,2 \text{ gr.}}{48,8 \text{ gr.}} \times 100 = 83,2 \%$$

Dans la série d'expériences suivante, nous avons employé un mélange consistant en 3 parties de soude et 2 parties de rutile.

Série C

Proportions sesqui-moléculaires



Mélange:

400 gr. de rutile
600 gr. de soude caustique
400 cm³ d'eau

Exp. 6.

Données:

$$\begin{aligned}t &= 650^{\circ} \\d &= 1 \text{ heure} \\r &= 1,7 \text{ gr.} \\f &= 44,4 \% \\m &= 44,4 \text{ gr.}\end{aligned}$$

Calcul:

$$s = \frac{44,4 \text{ gr.} - 1,7 \text{ gr.}}{44,4 \text{ gr.}} \times 100 = 96,2 \%$$

Exp. 7.

Données:

$$\begin{aligned}t &= 700^{\circ} \\d &= 1 \text{ heure} \\r &= 1,9 \text{ gr.} \\f &= 44,4 \% \\m &= 44,4 \text{ gr.}\end{aligned}$$

Calcul:

$$s = \frac{44,4 \text{ gr.} - 1,9 \text{ gr.}}{44,4 \text{ gr.}} \times 100 = 95,7 \%$$

Exp. 8.

Données:

$$\begin{aligned}t &= 650^{\circ} \\d &= 3 \text{ heures} \\r &= 1,6 \text{ gr.} \\f &= 44,4 \% \\m &= 44,4 \text{ gr.}\end{aligned}$$

Calcul:

$$s = \frac{44,4 \text{ gr.} - 1,6 \text{ gr.}}{44,4 \text{ gr.}} \times 100 = 96,4 \%$$

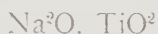
Dans la série C les valeurs de (s) indiquent une décomposition du rutile presque complète, et, en tout cas, satisfaisante.

CONCLUSION

On obtient une transformation du rutile non soluble en oxyde de titane soit combiné, soit libre, parfaitement soluble, en chauffant l'oxyde cristallisé avec de la soude caustique en proportions sesqui-moléculaires à 650°

EQUILIBRES

A. Le résidu (a). (La poudre calcinée, lessivée à l'eau.) Dans le cas où la fusion alcaline aurait mené à la synthèse du titanate de soude neutre,



le résidu (a) devait contenir suivant la proportion

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 :: 62 : 80$$

1 partie de soude combinée à 1,3 partie d'oxyde titanique. Cependant de nombreuses analyses indiquèrent une proportion tout à fait différente.

Dosages de résidus (a)

Une quantité d'analyses de la poudre calcinée et lessivée donnaient pour les pourcentages relatifs de Na_2O (a) et TiO_2 (s) l'échelle de valeurs suivantes:

1)	a	21,3
	s	77,5
2)	a	22,1
	s	76,8
3)	a	23,2
	s	75,7
4)	a	23,8
	s	75,2
5)	a	24,4
	s	74,9
6)	a	24,6
	s	74,4
7)	a	24,8
	s	74,1

Le rapport moyen de

$$\begin{array}{l} a : s \quad \text{égalait} \\ 1 : 3,5 \end{array}$$

INTERPRÉTATIONS POSSIBLES

a) Le titanate synthétisé TiO^3Na^2 est décomposé graduellement par l'eau en oxyde de titane et soude.

Cette décomposition, si elle a lieu, ne peut être que partielle, puisqu'il nous fut impossible de nous débarrasser de la dernière portion résiduelle de soude, même par les lavages les plus obstinés.

b) On obtient par cette réaction un titanate acide, comme par exemple:



Cette hypothèse aussi nous semble peu probable, étant donné:

1) l'excès de soude qu'on est obligé d'employer pour obtenir une décomposition de rutilite complète;

2) la proportion de la soude fixée dans la poudre qui varie dans certaines limites;

3) la structure moléculaire des titanates autres que ceux de la base alcaline.

B. Dans ce système de 2 constituants (a, s) et 3 phases (a, c, l) plusieurs équilibres sont possibles.

Le rapport qui offre de l'intérêt pour nous ici est celui du titanate neutre à l'oxyde de titane solubilisé

$$\frac{s_2}{s} = \frac{\text{TiO}^3\text{Na}^2}{\text{TiO}^2}$$

Etant donné que

$$s_1 = 45 \text{ gr.}$$

nous savons de l'équilibre A que

$$b = 10 \text{ gr.}$$

$$m = 35 \text{ gr.}$$

De l'équation 5 (page 23), nous obtenons

$$s_2 = \frac{10 \text{ gr.} \times \left(\frac{62 + 80}{62} \right)}{45 \text{ gr.}} \times 100 = 50 \%$$

Nous pouvons donc conclure que dans la poudre solubilisée:

a) *la proportion du titanate neutre contenant l'oxyde de titane à l'état combiné est de 50 % environ;*

b) *le reste n'est qu'un oxyde de titane à l'état libre, rendu soluble dans les acides par le traitement.*

Ce type de réaction, d'ailleurs assez fréquent dans la chimie analytique, est, il nous semble, analogue à la peptisation.

En outre, des preuves corroboratives qu'une partie de l'oxyde était passée par l'état colloïdal furent fournies par les propriétés de la solution du résidu (a) dans l'acide sulfurique.

Cette solution

- 1) produisait l'effet de Tyndall,
- 2) avait comme caractéristique une couleur jaunâtre,
- 3) subissait facilement l'hydrolyse (1),
- 4) menait à un oxyde de titane précipité de ces solutions qui « couvrait » faiblement.

Ce fut en partie ce dernier fait qui nous décida à chercher un titanate soluble parmi les membres du groupe d'oxydes suivant.

Les titanates alcalino-terreux

IDÉE DE LA RECHERCHE

Nous avons deux raisons valables de prévoir l'existence d'un titanate *soluble* de la formule générale TiO^3Me .

1) L'existence du minerai ilménite, source presque exclusive du blanc de titane commercial. Ce minerai est quantitativement soluble dans l'acide sulfurique;

2) L'observation faite au cours de nos expériences céramiques (2) que dans certains mélanges calcinés de rutil et de

(1) J. Blumenfeld, U.S.P., 1.795.467, 1931; 1.851.487, 1932.

(2) B. Am. S. Lubowsky, 1.774.607, 1930.

magnésie les deux constituants ne présentaient qu'une résistance très faible à l'action des acides minéraux.

CHOIX DU TITANATE SPÉCIFIQUE

Les raisons que nous avons de commencer les travaux par l'étude du mélange TiO_2 , MgO et d'employer la magnésie de préférence à d'autres bases du même groupe, la chaux par exemple, étaient les suivantes :

- 1) L'existence du minerai geickelite, un titanate de magnésium naturel, analogue à l'ilménite;
- 2) La parfaite solubilité de SO_4Mg , qu'on allait obtenir simultanément avec le sulfate de titane;
- 3) L'importance commerciale des sels de magnésium.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Avant d'avoir parfaitement compris le principe essentiel de cette forme de synthèse, nous avons effectué les calcinations des mélanges à des températures trop élevées. Les matériaux obtenus à 1530°C - 1570°C représentaient des masses partiellement fondues; en tout cas, largement vitrifiées et de toutes couleurs.

Pulvérisés et traités par des acides minéraux, ces produits n'étaient attaqués que localement et très faiblement.

Au cours de ces expériences, nous avons pu observer que les parties de la masse calcinée les moins cuites se dissolvaient plus facilement que le reste, ce qui nous donna l'idée d'étudier en détail l'effet produit sur le mélange par des températures plus basses.

Le titanate « bleu »

La première réussite définitive dans cette direction fut obtenue à la température de 1480°C (1).

Comme la masse obtenue était d'une couleur bleu pâle, nous en avons fait mention dans nos recherches sous l'appellation de *titanate bleu*.

(1) B. Am., S. Lubowsky, 1.640.952, 1927.

Ainsi qu'on le verra plus loin, cette couleur était due à l'action réductrice dans le creuset. Ceci est d'ailleurs un phénomène connu et utilisé dans l'industrie (1). Comme par la suite, les calcinations furent exécutées dans une atmosphère oxydante, la couleur bleue ne réapparaissait que localement, notamment dans les parties de la masse avoisinant les parois du creuset.

Finement pulvérisé et chauffé à 110° C dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique, ce produit fut attaqué assez lentement. Pourtant, peu à peu, la plus grande partie de la matière contenue dans le récipient fut convertie en cristaux blancs.

Ces cristaux se dissolvaient facilement dans l'eau. La dissolution était suivie immédiatement de l'apparition d'une turbidité considérable due à la précipitation de l'oxyde de titane par l'hydrolyse.

La décomposition totale, déterminée par la méthode indiquée ci-après, en plusieurs reprises et représentant le pourcentage du mélange synthétisé donna

$$s = 71 \%$$

A partir de ce moment, nous avons considéré le problème comme résolu dans l'essentiel. Il ne restait plus qu'à trouver les conditions les plus efficaces favorisant la synthèse la plus complète. Pour atteindre ce but, nous avons effectué une série d'expériences quantitatives et systématiques à températures montantes.

LES EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE

Proportion des constituants

Dans la série d'expériences suivante, nous avons invariablement mélangé les deux oxydes, MgO et TiO₂, en proportion de leurs masses moléculaires (40 : 80).

Les quantités de constituants du mélange dans chaque expérience furent :

(1) *La Céramique industrielle*, par Albert GRANGER, vol. 1, p. 93.

200 gr. de magnésie;
400 gr. de rutile.

Manipulation

On fit passer les deux oxydes par un tamis de 325 fils au pouce, puis on malaxa le mélange ci-dessus dans un moulin à cailloux pendant deux heures environ.

La poudre ainsi obtenue fut comprimée autant que possible dans un creuset de graphite et chauffée graduellement dans un four à creuset à gaz (Fig. 2).

On ne continua le chauffage que jusqu'au moment où la température eut atteint le degré voulu. La masse refroidie fut soumise à différents essais.

Mesures de températures

Pour mesurer les températures, on se servit :

- 1) D'un pyromètre thermo-électrique à platine-platine rhodié;
- 2) Des montres fusibles de Seger;
- 3) Dans des cas spéciaux, d'un pyromètre électrique à résistance muni d'un enregistreur automatique.

Dans la majorité des cas, les températures furent prises en degrés Fahrenheit. Par la suite, quand nous le jugeons utile, nous indiquons aussi les équivalences en centigrades.

Echantillons

Les parties de produits examinés furent composées d'échantillons différents pris dans la masse refroidie et finement moulue.

Dans un grand nombre de cas, les résultats que nous indiquons représentent des valeurs moyennes de plusieurs expériences.

Traitement chimique

Un échantillon de 10 gr. est mis dans une capsule de platine ou de porcelaine et traité de la manière suivante.

On mouille la poudre avec de l'eau tiède (75° C-85° C), de façon à obtenir une pâte épaisse. On ajoute ensuite 18-20 cm³

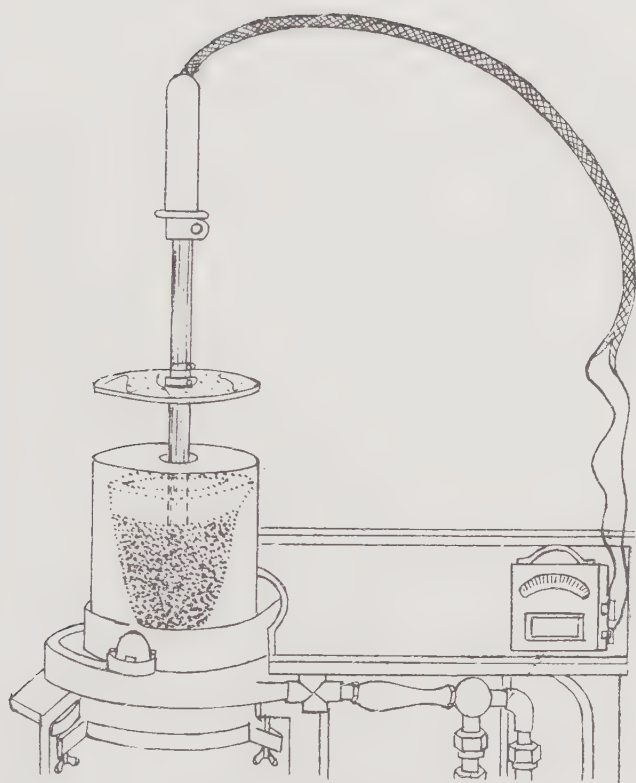


Fig. 2 — Four à creuset.

d'acide sulfurique concentré en agitant la masse avec une baguette de verre.

Presque immédiatement, il se produit une réaction exothermique violente qui s'affaisse après 40_s-60_s.

Dans le cas d'une cristallisation parfaite, la matière dans la capsule est convertie presque complètement en une masse de cristaux blancs. Ces cristaux sont parfaitement solubles dans l'eau acidifiée.

Dans les cas où une vitrification de la masse a eu lieu après la cristallisation, ou dans ceux où la synthèse a été seulement partielle, le résidu est plus grand.

La masse sulfatée est chauffée pendant 20 min. à 90° C.

On ajoute alors 75-100 cm³ d'eau distillée et l'on chauffe le tout pendant encore 10 minutes.

Le résidu est filtré et lavé à l'eau acidifiée. Ensuite il est libéré de la silice qu'il renferme au moyen d'acide fluorhydrique.

Enfin, il est séché, calciné et pesé.

Le poids obtenu est celui de l'oxyde titanique libre.

Calcul du pourcentage du titanate soluble

Le pourcentage d'oxyde titanique cristallisé soluble s'obtient, comme dans le chapitre précédent, en employant la formule (1) (page 23).

$$s = 100 \frac{m-r}{m}$$

Le pourcentage du titanate soluble se calcule en employant la formule (7) :

$$s_2 = sf.$$

La proportion du poids du rutile par rapport à celui de la magnésie étant dans le mélange de 2 : 1, le facteur (f_1) est suivant la formule (6) :

$$f_1 = \frac{y + w}{y}$$

évidemment = 1.5.

Remarque : Le poids des résidus obtenu par ladite méthode n'est pas exact dans le sens rigoureux. Quoique à un degré négligeable, le rutile est soluble dans l'acide du traitement.

On doit aussi considérer l'erreur personnelle.

En conséquence, nous jugeons que le degré d'exactitude de nos résultats dans cette partie de nos recherches ne dépasse pas 95 %.

C'est aussi pour cette raison que nous avons rejeté les fractions décimales en construisant nos courbes.

Dosages des liqueurs

Dans les cas où la matière basique forme des sulfates insolubles comme dans la synthèse du titanate de calcium, baryum, etc., les résidus renferment toujours des quantités considérables de ces composés.

On obtient donc le pourcentage du rutile dissous par le dosage direct des liqueurs sulfuriques.

Examen des produits de chauffage

La masse refroidie ayant été retirée du creuset fut examinée sous les rapports suivants.

Couleur. — La couleur des produits varie suivant la température qu'ils ont subie durant la calcination.

Elle est en partie modifiée par l'action de l'atmosphère qui est presque toujours plus ou moins réductrice au fond du creuset. Sous forme de poudre, les masses cuites sont plus claires.

Cristallisation. — L'examen cristallographique se fait au microscope; l'agrandissement est généralement de 1 : 50.

On suit la formation et l'accroissement graduel de la proportion de cristaux du titanate, ce qui constitue la 3^e phase.

Solubilité. — Le pourcentage de l'oxyde soluble (s), qui est toujours proportionnel à celui du titanate soluble (s₂), est déterminé soit par la méthode des résidus, soit par le dosage des liqueurs sulfuriques.

La gradation de la chaleur se produit en élevant la température de 100° F. à chacune des expériences successives.

De nombreuses expériences ayant démontré qu'aucune réaction chimique n'a lieu dans le mélange au-dessous de

2000° F., nous citons en premier dans le tableau suivant une expérience faite à cette température.

Expérience I

Température : 1.090° C. (2.000° F.)

Couleur	brun-jaunâtre.
Solubilité.	nulle.
Cristallisation.	On voit seulement les cristaux polichroïc de rutil et les cristaux blancs de magnésie. La masse est friable.

Expérience II

Température : 1.150° C. (2.100° F.)

Couleur	brun-pâle.
Solubilité.	nulle.
Cristallisation.	On ne voit que des cristaux de deux constituants.

Expérience III

Température : 1.205° C. (2.200° F.)

Couleur	brun.
Solubilité.	8 %.
Cristallisation.	On observe localement des cristaux octaédriques jaunâtres. La masse devient compacte.

Expérience IV

Température : 1.260 C. (2.300° F.)

Couleur	brun-rougeâtre.
Solubilité.	14 %.
Cristallisation.	La proportion des cristaux octaédriques du titanate synthétisé augmente. La masse devient plus dense.

Expérience V

Température. 1.315° C. (2.400° F.)

Couleur	brun-rouge.
Solubilité.	37 %.
Cristallisation.	Les cristaux « feuillés » de la 3 ^e phase sont aussi bien en évidence que ceux des deux constituants du mé- lange.

Expérience VI

Température : 1.370° C. (2.500° F.)

Couleur	brun-rouge foncé.
Solubilité.	66 %.
Cristallisation.	La 3 ^e phase devient pré- dominante. La résistance mécanique de la masse compacte est considérable.

Expérience VII

Température : 1.430° C. (2.600° F.)

Couleur	brun-violet.
Solubilité.	85 %.
Cristallisation.	On ne voit presque que les cristaux du tita- nate. La masse est très dense.

Expérience VIII

Température : 1.485° C. (2.700° F.)

Couleur	brun-violet.
Solubilité.	82 %.
Cristallisation.	Comme dans l'expé- rience VII. On observe dans la masse des effets de vitrification.

Expérience IX

Température : 1.540° C. (2.800° F.)

Couleur.	brun-violet foncé.
Solubilité.	17 %.
Cristallisation.	On peut observer des cristaux du titanate dans un milieu amor- phe. La masse est complète- ment vitreuse.

Le processus de la synthèse est mis en relief par l'arrangement tabulaire des résultats indiqués ci-dessus.

Températures	Solubilité	Cristallisation (TiO ³ Mg)
1090° C. 2000° F.	nulle	nulle
1150° C. 2100° F.	nulle	nulle
1205° C. 2200° F.	8 %	apparaît
1260° C. 2300° F.	14 %	augmente
1315° C. 2400° F.	37 %	augmente
1375° C. 2500° F.	66 %	prédomine
1425° C. 2600° F.	85 %	maximum
1480° C. 2700° F.	82 %	stationnaire
1540° C. 2800° F.	17 %	tombe

La relation fonctionnelle des variables :

température;
solubilité;
cristallisation,

est très évidente.

On peut conclure que :

1) La solubilité du produit de la synthèse est proportionnelle à une transformation minéralogique;

2) La synthèse ne commence qu'à 1205° C. (2200° F.);

3) Dans les équilibres, la montée de la température favorise la troisième phase, celle du titanate;

4) La proportion du produit synthétisé atteint son maximum à 1425° C. (2600° F.) environ;

5) Entre 1425°C. (2600°F.) et 1480°C. (2700°F.), il y a une zone de maximum de rendement;

6) A environ 1480°C. (2700°F.), apparaît une vitrification de la masse qui augmente rapidement et est presque complète à 1540°C. (2800°F.).

Il est hors de doute qu'il s'agit ici d'une synthèse directe d'un minéral de propriétés physiques et chimiques définies et curieuses.

Comme nous le verrons par la suite, cette conclusion fut confirmée par une analyse pétrographique directe.

Le fait de savoir si la vitrification détruit l'identité du titanate ou seulement sa solubilité est une question qui peut, elle aussi, être résolue par des recherches pétrographiques.

EXPÉRIENCES D'USINES

La synthèse directe par la voie sèche d'un titanate de magnésium fut ainsi reconnue comme praticable. Il restait à préciser la température ou plutôt la zone du maximum de rendement.

Pour atteindre ce but, il fallut :

1°) Des expériences systématiques et quantitatives sur une plus grande échelle;

2) Un appareil mieux adapté que le four à creuset pour des chauffages graduels et réguliers.

En conséquence, on construisit à l'usine un four spécial du type des fours céramiques à flammes renversées.

Four spécial

Ce four se compose d'un massif rectangulaire comportant, sous une voûte demi-circulaire, une chambre à chauffage des dimensions suivantes :

Largeur : 1 m. 10;

Longueur : 1 m. 50;

Hauteur : 1 m. 20.

Les parois extérieures du four sont en briques ordinaires. La sole du four est entièrement en briques de magnésie.

Les parties intérieures de l'appareil autres que la sole sont brasquées de magnésie.

L'intervalle compris entre les briques de l'extérieur et celles de l'intérieur est rempli de matières isolantes.

L'ensemble est maintenu extérieurement par des armatures verticales avec tirants transversaux.

Le chauffage se produit au moyen d'un brûleur à huiles lourdes et à courant d'air forcé.

Le brûleur est installé dans une des parois du four et débouche à l'intérieur.

Le réservoir à combustible ainsi que le dispositif de réglage sont placés en dehors des murs de l'appareil.

Une murette réfractaire élevée en face du brûleur maintient la flamme contre les parois jusqu'à peu de distance de la voûte.

Les gaz brûlés sont entraînés par un ventilateur aspirant et s'échappent par une cheminée.

La façade du fourneau est munie d'une porte de fer brasquée de magnésie qu'on manie au moyen de poulies et de contrepoids. Elle sert à l'enfournement et au défournement.

Manipulation

La méthode d'opération suivie par nous pour les chauffages effectués dans ce four différerait par quelques détails de celle indiquée ci-dessus.

Les principaux changements introduits furent les suivants :

- 1) On enfournait des charges de 75 à 100 kgs sous forme de poudre ou de briquettes;
- 2) Les matériaux du mélange étaient passés par un tamis d'environ 150 fils au pouce;
- 3) Les constituants furent mélangés dans des moulins à boulets durant 8 heures;
- 4) Le chauffage se produisait graduellement et on suivait le progrès de la cuisson en retirant du fourneau des

échantillons prélevés sur une même charge à des températures différentes;

5) Les mesures de température déterminées au moyen d'un pyromètre thermo-électrique à travers le mur de fond du four furent fréquemment contrôlées à l'aide de montres de Seger qu'on mettait en série sur des briques de magnésie dans une partie de la sole facile à atteindre avec une tige de fer;

6) Les valeurs de solubilité obtenues par la méthode des résidus furent vérifiées de temps en temps par un titrage direct des liqueurs sulfuriques.

Pour les calculs et essais de laboratoire, nous suivîmes les méthodes indiquées plus haut.

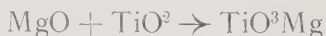
Gradation des températures

Dans les chauffages, qui furent très nombreux et assez variés, nous employions en général des échelles de températures de 3 types :

- a) Intervalle de température 100° F.;
- b) — — — 50° F.;
- c) — — — 25° F.

La relation existant entre la solubilité du rutile — et, par conséquent, aussi celle du titanate synthétisé — et la température fut établie définitivement et avec une précision suffisante pour tous les buts envisagés.

Nous donnons dans la courbe A (fig. 3) la représentation graphique des transformations graduelles dans le système



Elle contient l'échelle complète des équilibres dont les points cités ci-après ont été obtenus au cours des chauffages systématiques dans le four spécial.

Cette courbe démontre clairement que :

1) L'optimum de la température est d'environ 1440° C. (2625° F.);

2) La zone du maximum de rendement est de :

1430° C.-1455° C.

2600° F.-2650° F.

COURBE A
Synthèse de TiO^3Mg .

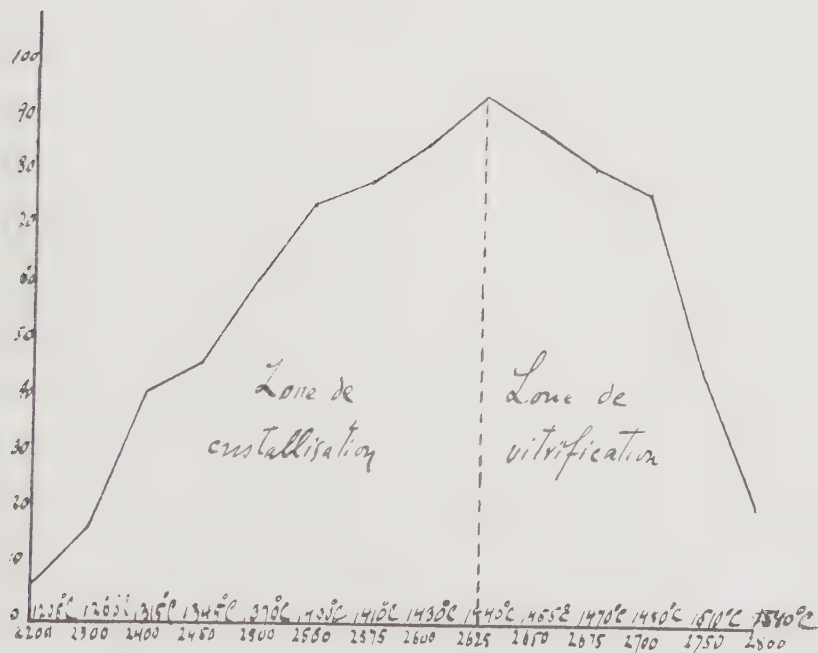


Fig. 3. — Axe horizontal : températures.
Axe vertical : % de titanate soluble.

Courbe A (fig. 3)

	Température	Solubilité
1.	1205° C. 2200° F.	7 %
2.	1260° C. 2300° F.	17 %
3.	1315° C. 2400° F.	41 %
4.	1345° C. 2450° F.	47 %
5.	1370° C. 2500° F.	62 %
6.	1400° C. 2550° F.	76 %
7.	1410° C. 2575° F.	80 %
8.	1430° C. 2600° F.	87 %
9.	1440° C. 2625° F.	96 %
10.	1450° C. 2650° F.	90 %
11.	1470° C. 2675° F.	83 %
12.	1480° C. 2700° F.	79 %
13.	1510° C. 2750° F.	47 %
14.	1540° C. 2800° F.	22 %

Effet de la vitrification

Le fait que les valeurs de solubilité tombent rapidement aux températures au-dessus de 1.450° C. (2.650° F.) ne peut être attribué qu'à la vitrification de la masse. D'ailleurs, la raison exacte de ce phénomène n'est pas encore complètement éclaircie. Cependant la solubilité du minerai considérée comme fonction de la température qu'il a subie durant sa formation pourrait servir à expliquer les solubilités différentes des constituants minéralogiques du rutile de commerce.

EXAMEN PÉTROGRAPHIQUE DES CRISTAUX

Des échantillons prélevés dans la zone du maximum de rendement correspondant, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, à la zone du maximum de cristallisation, furent envoyés au Bureau of Standards à Washington pour des déterminations pétrographiques.

On y constata que *les cristaux* de TiO^3Mg formés dans le four comme résultat d'une réaction entre MgO et TiO^2 au cours du chauffage *possèdent des caractéristiques et des constantes physiques et minéralogiques* presque identiques à celles du minerai geickielite qu'on trouve en Australie.

Remarque: De nombreuses expériences furent faites ayant pour but de préciser les conditions manipulatives dans lesquelles la synthèse s'effectue le plus facilement.

Nous citons après quelques-unes de ces expériences susceptibles d'éclaircir davantage le mécanisme de la transformation.

QUELQUES EXPÉRIENCES SUPPLÉMENTAIRES

Substitution du carbonate à la magnésie

Plusieurs briquettes furent préparées en substituant une quantité de carbonate de magnésium équivalente à la magnésie.

Le système à étudier était évidemment :



Le chauffage de ces briquettes (b) fut exécuté de la même manière et en même temps que celui de nos briquettes ordinaires (a).

Les valeurs d'extraction de ces briquettes s (b) furent un peu plus élevées que celles de s (a) de la courbe A.

	<i>t</i>	<i>s(a)</i>	<i>s(b)</i>
1370° C.	2500° F.	62 %	67 %
1430° C.	2600° F.	87 %	93 %
1440° C.	2625° F.	96 %	97 %
1480° C.	2700° F.	79 %	84 %

L'interprétation plausible est qu'une porosité dans la masse causée par l'échappement du gaz avait permis une plus parfaite pénétration de la chaleur.

Par analogie avec des résultats atteints dans certaines industries — celle du ciment, par exemple, — il y a lieu de croire qu'une synthèse même plus parfaite peut être obtenue dans un four rotatif.

Chauffage prolongé

Les résultats obtenus jusqu'ici en chauffant les mélanges n'indiquaient que les températures minima auxquelles s'amorcent les différentes phases de la transformation.

Mais, en général, des réactions de ce type, essentiellement

moléculaires, ne s'effectuent pas instantanément. Elles demandent un certain temps pour s'accomplir.

Le maintien de chaque température pour que les réactions pussent se poursuivre, c'est-à-dire la durée du chauffage à une température donnée, devint le sujet de cette partie de nos études.

Au cours de celles-ci nous avons constaté qu'une prolongation de la durée du chauffage avait pour effet l'abaissement relatif des températures obtenues auparavant.

La comparaison des valeurs de solubilité obtenues dans ces expériences avec celles de la courbe ci-dessus met ce fait en évidence.

	<i>t</i>	<i>s</i> (courbe générale)	<i>s</i> (<i>d</i> = 1 heure)
1370° C.	2500° F.	62 %	73 %
1400° C.	2550° F.	76 %	88 %
1410° C.	2575° F.	80 %	95 %
1430° C.	2600° F.	87 %	89 %

D'ailleurs, il a suffi de constater qu'en maintenant la température à chaque point de la courbe pendant *une heure* on obtient comme optimum de la transformation

1410° C. 2570° F.

soit un abaissement de 50° F. environ (1). Ce phénomène est assez connu des céramistes.

EXPÉRIENCES DE CONTRÔLE

Il nous fallut la certitude que la réussite complète de la transformation ne dépend que de la manipulation et peut être atteinte dans des fours de types divers et de n'importe quelle grandeur. En conséquence, nous avons, à plusieurs reprises, exécuté la calcination de nos matériaux en dehors de notre usine.

Expériences à Rutgers University, New Brunswick, N. Y.

Les calcinations furent effectuées dans un four céramique d'essais à gaz.

(1) LUBOWSKY, B. Am.; 1.793.501, 1931.

L'échauffement fut produit au moyen de quatre brûleurs à air forcé.

Les mesures des températures furent prises avec un pyromètre électrique à résistance, muni d'un enregistreur automatique, traçant sur un diagramme continu la marche du four.

Les résultats furent presque identiques à ceux obtenus dans notre four spécial.

Le maximum de rendement fut obtenu à

$$1440^{\circ} \text{ C. } 2625^{\circ} \text{ F.}$$

$$s = 95,7$$

Expérience dans un four Dressler

Une charge de notre mélange régulier sous forme de poudre fut calciné à 2600° F. environ dans un four tunnel de l'usine Champion Spark Plug Company à Toledo, Ohio.

La valeur moyenne de la solubilité maxima

$$s = 88 \%$$

fut un peu plus basse que celle de notre maximum usuel.

Du reste, le mélange fut calciné dans des plats à grillage superposés et il est possible que les matériaux n'aient pas atteint la température ambiante.

QUELQUES REMARQUES GÉNÉRALES

Concordance des résultats

Au cours de nos recherches décrites ci-dessus, il n'y eut point de résultats contradictoires quant au principe.

Certes, certaines expériences furent manquées. Mais, dans chaque cas, l'insuccès était imputable à des causes d'ordre manipulatif, telles que non-uniformité de températures dans différentes sections du four, vitrification superficielle des particules par le contact direct de la flamme, etc.

Points critiques sur les courbes

Il est bien possible que certains phénomènes curieux qui ont lieu au cours de la transformation, tels que quelques points critiques, une discontinuité d'action, etc. aient échappé à notre attention.

Sans doute, dans un proche avenir, des recherches plus exactes mettront-elles en lumière tout ce qu'il y a encore d'obscur dans cette synthèse.

Région de solubilité complète

Ce qui nous semblait le plus remarquable concernant cette synthèse était le fait que, dans la transition du mélange à la masse vitrifiée indécomposable par des acides, il y a une zone définie de solubilité complète.

En tout cas, la transformation méritait d'être étudiée par rapport à des titanates autres que TiO^3Mg .

ETUDE SUR L'APPLICATION DE LA SYNTHÈSE DIRECTE
AUX SYSTÈMES AUTRES QUE $\text{TiO}^2 + \text{MgO} \rightarrow \text{TiO}^3\text{Mg}$

Dans ces expériences, on ne variait que l'oxyde basique, soit :

- 1) La proportion de la magnésie dans le mélange (groupe A);
- 2) Les différents oxydes alcalino-terreux en les substituant à la magnésie (groupe B).

Groupe A
Titanate acide, 2TiO^2 , MgO

Un composé analogue existe à l'état naturel sous forme de minerai iserite : 2TiO^2 , FeO .

Le système était donc :



On prépara un mélange correspondant à cette formule et on le chauffa de la façon usuelle à 2600°F . pendant 1 heure.

Le résidu fut de 50 % environ.

Evidemment, un molécule seulement de TiO^2 s'était combiné avec le molécule de MgO .

La réaction favorise donc la formation du titanate neutre.

Titanate basique. TiO^2 , 2MgO

Cet ortho-titanate existe à l'état naturel sous la forme d'un boro-titanate : $(\text{BO}^2)^2\text{Mg}, \text{TiO}^4\text{Mg}^2$.

On examina le système :



On put dissoudre de la masse chauffée à 2600°F . une partie de MgO correspondant à peu près à $1/2$ de la masse totale

de cet oxyde, par l'acide sulfurique dilué (20 % par vol.) sans avoir attaqué le titane d'une manière appréciable. On dut donc conclure que la combinaison chimique avait eu lieu seulement dans la proportion des masses unimoléculaires des constituants.

Dans ce cas aussi *la réaction favorise la formation du titanate neutre.*

Groupe B

Titanate neutre de calcium. TiO^2 , CaO

A l'état naturel, ce titanate est connu comme perowskite. Le système à étudier fut :



Le mélange, dans lequel on substitua une équivalence de chaux à la magnésie, fut traité de la façon usuelle. Le caractère général de la courbe obtenue fut la même. Mais les valeurs d'extractions absolues furent plus basses.

Au cours de la sulfatation, le produit calciné se couvre graduellement d'une couche de sulfate de calcium.

La valeur la plus élevée obtenue par le dosage direct de la liqueur sulfurique fut

$$s = 63 \text{ \%}.$$

Nota. — Comme on pouvait le prévoir, des valeurs de solubilité plus grandes furent obtenues des masses chauffées en substituant à la chaux la dolomie calcinée.

$$s \text{ (maximum)} = 78 \text{ \%}.$$

Titanates de strontium et de baryum

Les systèmes :



furent examinés seulement sous le rapport de la transformation à la température maxima de 2600° F. , les produits n'ayant aucune application pratique (1).

(1) Au temps de nos recherches sur les différents titanates, nous n'avions pas encore connaissance des résultats de Billy et Zuber :

B. F. 613.492, 1926.

Les résultats obtenus furent :

- 1) $s = 49 \%$
- 2) $s = 37 \%$

Produits chimiques obtenus en décomposant le titanate synthétisé par des acides

I. — ACIDES MINÉRAUX

a) Acide sulfurique.

Liqueurs.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le titanate de magnésium se dissout lorsqu'il est traité par 2 1/2 parties de SO^4H^3 .

La composition chimique de cette solution déterminée par l'analyse est celle du sel double :



Ces liqueurs possèdent des caractéristiques de véritables solutions de titane.

- 1) Les sels constituants y sont toujours présents dans la proportion de leurs masses moléculaires;
- 2) Les solutions ne produisent pas l'effet de Tyndall;
- 3) Elles sont d'un vert caractéristique;
- 4) Les liqueurs étant hydrolysées, un oxyde de titane se précipite qui « couvre » aussi bien que le blanc obtenu de l'ilménite.

Cristaux.

On obtient de ces solutions des cristaux blancs en les chauffant avec un excès de SO^4H^3 .

Nota. — Ces cristaux apparaissent aussi au cours de la réaction entre le titanate et l'acide sulfurique, la chaleur exothermique développée par la réaction étant considérable.

La formule de ces cristaux, déshydratés à 120°C. , déterminée par l'analyse chimique, est celle du sulfate double de titanyle et de magnésium $(\text{SO}^4)^2(\text{TiO})\text{Mg}$.

En dissolvant ces cristaux dans l'eau, on peut obtenir des solutions de titane de n'importe quelle concentration.

Blanc de titane.

On sépare de ces solutions le sulfate de magnésium hydraté
 $\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}^2\text{O}$

par refroidissement à -10°C .

Ensuite, la liqueur concentrée (d'environ 170 gr. TiO^2 par litre) est traitée par l'hydrogène naissant afin de réduire les sels ferriques présents.

Enfin, on chauffe la solution réduite, qui est d'un brun noirâtre, à 95°C .

L'oxyde titanique est quantitativement hydrolysé et précipité.

La masse blanche est filtrée et lavée à l'eau acidifiée.

Séchée à 120°C ., elle est ensuite calcinée dans une atmosphère oxydante à 840°C .

La poudre blanche et pseudo-cristallisée constitue le blanc de titane pur.

b) Acide chlorhydrique.

Le titanate de magnésium est attaqué par HCl à 60°C - 70°C ., mais beaucoup plus lentement que par l'acide sulfurique.

Les cristaux formés au cours de la réaction ressemblent à ceux du sulfate double.

L'hydrolyse des liqueurs chlorhydriques est plus rapide que celle des solutions sulfuriques.

c) Acide nitrique.

Cet acide agit sur le titanate de la même manière que l'acide chlorhydrique.

L'hydrolyse de solutions azotiques se produit instantanément.

II. — ACIDES ORGANIQUES

Les acides acétique, tartrique et oxalique attaquent le titanate très faiblement sous la pression atmosphérique.

Toutefois, chauffé avec ces acides, le titanate est graduellement converti en cristaux blancs.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, une hydrolyse ayant lieu instantanément.

Remarque: Nous avons commencé des études sur la décomposition du titanate par des acides organiques sous pression. Ces études ne sont pas encore terminées.

Interprétations des résultats

Nous donnons ici une analyse sommaire de la transformation, envisagée à différents points de vue.

A. — CONDITIONS MANIPULATIVES

Etant donné :

- 1) Un mélange intime;
- 2) Une atmosphère oxydante;
- 3) Un appareil de chauffage de n'importe quels type et dimensions pourvu que le mélange soit à l'abri du contact direct des flammes, la marche de la transformation ne dépend que du chauffage.

Dans les expériences citées ci-dessus, les constituants du mélange sont à l'état cristallin. Selon des indications obtenues dans des expériences qualitatives, il y a lieu de croire qu'on peut aussi accomplir la synthèse avec des matériaux amorphes. Pourtant, il nous manque des données quantitatives.

B. — CHIMIE PHYSIQUE

a) *Thermo-chimie.*

Etant donné que la transformation complète ne se réalise que par un échauffement extérieur de la masse, le système est :



et la réaction est endothermique.

A vrai dire, nous n'avons pas une connaissance complète des réactions thermiques de la transformation.

En admettant même qu'il y ait au cours de la réaction chimique un dégagement de chaleur, celui-ci est relativement minime et ne peut être déterminé directement.

b) *Réversibilité.*

Pour traiter la transformation au point de vue des équilibres, nous devons supposer que la réaction principale est limitée par une réaction inverse :



Nous n'avons cependant aucune preuve tangible de l'existence de cette réaction secondaire.

Dans la formule fondamentale de la vitesse de la réaction

$$8) \quad V = v - v_1,$$

nous ne savons rien quant aux valeurs de v_1 .

Nous avons considéré dans nos mesures

$$v_1 = 0 \text{ et}$$

$$9) \quad V = v.$$

Nous ne pourrions mieux faire que de citer ici M. G. Urbain (1) :

« Le processus réversible reste dans le domaine chimique un cas idéal.

« Toutes les réactions de laboratoire et d'usine, la majorité de celles qui se produisent dans la nature, suivent des processus irréversibles.

« Quand on dit qu'une réaction, limitée par une réaction inverse, est réversible, cela veut dire qu'on pourra imaginer un processus réversible pour faire passer le système d'une composition à une autre. Mais un tel processus demeure toujours fictif. »

c) *Classification du système.*

I. — Il s'agit évidemment, dans ce cas, d'un système :

1° de 2° ordre, bimoléculaire,

et 2° condensé et dont toutes les phases sont à l'état solide (2).

Du point de vue de l'action des masses, en supposant que la transformation soit continue, dans l'équation classique des réactions bimoléculaires

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = C (A - x) (B - x).$$

$$A = \text{TiO}^2$$

$$B = \text{MgO}.$$

(1) G. URBAIN : *Energétique des Réactions chimiques*. P. 96, § 122.

(2) VAN'T HOFF : *Etudes de Dynamique chimique*, p. 141.

Le rutile et la magnésie étant transformés en proportion de leurs masses moléculaires, il est évident que, dans ce cas,

$$A = B,$$

et la formule (10) devient :

$$(11) \quad \frac{dx}{dt} = C (A - x)^2$$

ou

$$\frac{dx}{(A - x)^2} = C dt.$$

En intégrant, on trouve :

$$(12) \quad \frac{1}{A - x} = Ct + \text{const.}$$

II. — Règle des phases.

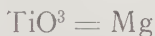
Le système est évidemment univariant :

$$\varphi = c + 1$$

puisque'il est de deux constituants : TiO^2 , MgO ; et de trois phases : TiO^2 , MgO , TiO^3Mg .

C. — FORMULE DE STRUCTURE

Comme nous l'avons vu, la synthèse a toujours lieu dans les proportions monomoléculaires des constituants. Nous ne pouvons donc assigner au produit synthétisé que la formule du titanate neutre :



D. — MÉCANISME

Puisque la synthèse s'accomplit par une vraie réaction chimique et que les particules des matériaux sont de dimensions considérables, il nous faut imaginer un processus mécanique permettant une interpénétration parfaite des composants.

Il nous semble que l'hypothèse de Van't Hoff (1), suivant laquelle les constituants de certains mélanges forment des

(1) VAN'T HOFF : *Ueber feste Lösungen mit Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern.*

solutions solides au moyen d'une interdiffusion des particules, est applicable à notre cas.

E. — SYNTHÈSE MINÉRALOGIQUE

Aucun cas de synthèse minéralogique étant à la fois

1) Directe;

2) A la voie sèche, — sans intervention

3) D'une fusion;

4) D'un minéralisateur,

n'est cité dans les traités classiques que nous avons lus à ce sujet, par exemple, dans ceux de Meunier (1), Dittler (2), Vernadsky (3), etc.

Plus récemment, plusieurs auteurs, entre autres Billy et Zuber, Tamman (4), font mention d'une synthèse directe d'un titanate à partir des oxydes ou carbonates.

Mais, en aucun cas, on n'a traité la synthèse d'un minéral du point de vue de sa « décomposibilité » par des acides.

F. — APPLICATIONS PRATIQUES

Comme nous l'avons démontré dans les cas du blanc de titane et du sulfate de titanyle, cette synthèse peut servir de point de départ pour la préparation ou même la production des composés et produits de titane.

CONCLUSIONS DE LA PARTIE CHIMIQUE

I. — Traitement par la soude

Par la calcination (environ 650° C.) d'oxyde titanique cristallisé avec une équivalence de soude caustique, en employant un maximum d'excès de 50° de soude, on obtient un produit mixte et entièrement décomposable par l'acide sulfurique qui consiste en environ :

(1) Stanislas MEUNIER : *Méthodes de synthèse en minéralogie*.

(2) E. DITTLER : *Mineralsynthetisches Praktikum*.

(3) W. VERNADSKY : *La Géochimie*.

(4) P. PASCAL : *Traité de Chimie minérale*. Vol. V. pp. 586-587.

- a) 50 % d'un titanate de soude neutre;
- b) 50 % d'un oxyde titanique libre, solubilisé.

II. — Traitement par la magnésie

Par la calcination (environ 1430° C.) d'oxyde titanique cristallisé avec un équivalent de magnésie, on obtient un titanate de magnésie neutre complètement décomposable par l'acide sulfurique.

PARTIE ALUMINO-THERMIQUE

Réduction de l'oxyde titanique cristallisé en titane métallique par l'aluminium

Les motifs suivants nous ont engagé à essayer cette réduction, quoiqu'il paraissait bien établi dans l'industrie qu'elle est inexécutable :

I) La demande croissante de quantités considérables de titane métallique pour des besoins métallurgiques;

II) Le fait d'avoir à notre disposition des gisements presque inépuisables d'un oxyde de titane cristallisé d'une pureté suffisante;

III) Une technique développée du maniement des réactions aluminothermiques, acquise au cours de la fabrication, par cette voie, de divers métaux purs et d'alliages.

TRAVAUX PRÉLIMINAIRES

Données bibliographiques

Au point de vue de la manipulation, la littérature métallurgique ne contient que peu de données sur les réactions aluminothermiques. Le traité le plus complet sur ce sujet (1) n'indique que quatre conditions essentielles de réussite d'une réaction thermique.

(1) Karl GOLDSCHMIDT : *Aluminothermie*, 1925, p.

Les voici :

1) « La réaction, une fois amorcée, doit s'accomplir d'elle-même »;

2) « Elle doit se propager d'une manière calme et uniforme »;

3) « La matière métallique doit se séparer du laitier fluide sous forme d'un régule complètement fondu »;

4) « Le mélange (la thermite) doit en être en proportions telles que le métal produit ne renferme qu'un pourcentage négligeable du réducteur métallique ».

Nous avons pu compléter ces préceptes par un ensemble de règles, empiriques et raisonnées, basées sur notre expérience dans le domaine de l'aluminothermie.

Nous citons ici, comme exemple, une règle dont nous indiquerons plus loin l'application :

La réaction ne réussit qu'à la condition que, jusqu'à sa fin,

a) Les oxydes et le réducteur restent à l'état solide, tandis que

b) Les produits de la réaction (scorie et métaux) passent par l'état liquide.

Manipulation

Pour les expériences initiales, nous n'avons employé que nos méthodes usuelles indiquées ci-après.

Procédé usuel.

Les proportions des constituants dans les thermites sont basées sur la réaction fondamentale :



Remarque: Théoriquement, on devait donc suivre la proportion

$$3 \text{ TiO}_2 : 4 \text{ Al} :: 100 : 45.$$

Cependant, pour compenser la perte inévitable du réducteur par une oxydation superficielle des particules d'aluminium, on ajoute presque toujours un excès de ce métal.

Appareils.

- a) Un four à creusets de laboratoire (fig. 2);
- b) Un four de fonderie à huile;
- c) Des creusets à fer brasqués de magnésie;
- d) Des creusets en graphite;
- e) Des pyromètres thermo-électriques;
- f) Des accessoires tels que verres prophylactiques à cobalt, pinces à creusets, etc.

Opération.

Les constituants sont malaxés durant 1-2 heures dans un moulin à boulets (cailloux).

On met le mélange intime dans un creuset en graphite ou en magnésie et on l'échauffe au moyen d'un brûleur à huile, afin d'éliminer toutes substances volatiles et d'amener la masse à une température plus élevée.

Ce traitement est connu dans l'industrie sous le nom de le préchauffage » (1).

Nous en reparlerons plus loin.

On amorce la réaction par une capsule de poudre d'ignition. (Essentiellement un mélange de bioxyde de baryum et de poudre de magnésium.)

La durée de la réaction est mesurée à l'aide d'un chronomètre.

Traitement des produits de la réaction

La masse refroidie est retirée du creuset et on recueille le métal ségrégué soit sous forme d'un régule, soit sous forme de granules renfermées dans la scorie.

Inclusions

Le métal renferme très souvent des particules de matière minérale. La proportion de ces inclusions dans la masse métallique est en raison directe de la vitesse avec laquelle elle congèle.

(1) Kárl GOLDSCHMIDT : *Aluminothermie*, p. 127.

Par pureté du titane, nous entendons celle du métal proprement dit.

Désignons par

m le poids de la masse métallique;

i — des inclusions;

ti — du titane pur;

alors

$$ti = m - i$$

Le pourcentage des inclusions dans l'échantillon est déterminé par la méthode rapide (page 17).

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

De nombreuses expériences exécutées de cette manière avec des quantités de mélange variant de 500 gr. à 5 kgs ne donnaient que des résultats négatifs.

La réaction ne se propageait pas.

Sitôt commencée, elle s'éteignait.

Un raisonnement basé sur notre expérience nous conduisit à supposer que les causes de l'insuccès pouvaient être les suivantes :

A. — La température des particules constituantes du mélange est trop au-dessous du « point d'ignition » de la thermité; la chaleur dégagée par la réaction d'une couche de mélange se consume en partie inutilement, étant donné qu'elle ne sert qu'à échauffer la couche suivante jusqu'au point d'ignition.

B. — La réaction ne se propage à travers la masse réagissante qu'à une vitesse insuffisante, ce qui a pour résultat des pertes thermiques excessives.

C. — La quantité de chaleur totale dégagée au cours de la réaction, diminuée de celle des pertes thermiques correspondantes inévitables, ne suffit pas à liquéfier complètement les produits de la réaction.

Evidemment, la technique de notre procédé usuel, qui était employé avec succès dans les cas des « thermites chaudes »,

telles que celles du chrome, du tungstène, du vanadium, était insuffisante pour réduire le titane.

Il fallut donc modifier le procédé ci-dessus, ou même y introduire des facteurs d'action supplémentaires.

Il y avait au moins trois problèmes d'ordre manipulatif à résoudre.

Chacun de ces problèmes se prêtait heureusement à une solution que nous avons réussi à découvrir.

A. — CALCINATION

Cette opération ne diffère du préchauffage dont nous avons fait mention plus haut que par le degré de température employé.

On chauffe donc la thermité à la température la plus haute possible, c'est-à-dire jusqu'à l'incandescence. Ce traitement préliminaire réduit au minimum les pertes thermiques inévitables au cours de la réaction. Il y a à cela deux raisons.

La première est que la thermité est portée à sa température d'ignition et que la chaleur dégagée par la réaction qui se produit dans une couche du mélange suffit à amorcer la réaction de la couche suivante.

La seconde raison est que la perte de chaleur due au refroidissement de la masse et qui est sans doute proportionnelle à l'excès de la température de réaction (2300° approx.) sur celle du milieu ambiant (1100° C. environ) est aussi diminuée de beaucoup.

Selon la quantité de la thermité, la température optima de la calcination varie de 1050° C. à 1100° C.

Dans les cas où les quantités de mélange sont considérables, de 50 kilos, par exemple, il faut se garder du « surchauffage local ». Une température excessive développée à un seul point de la charge amorce une déflagration instantanée qui a lieu presque simultanément à travers toute la masse.

Il en résulte :

- a) une scorie vitreuse,
- b) l'oxydation complète de l'aluminium dans le mélange,

c) une absence de matière métallique parmi les produits de la réaction.

Il est un peu surprenant qu'à cette température l'aluminium du mélange ne soit pas fondu. Cela est probablement dû en partie au fait que les particules de la poudre métallique (passées par un tamis de 80 fils au pouce) sont protégées par une couche superficielle de Al_2O_3 .

Nous nous permettons d'ajouter qu'au point de vue de la loi suivante de M. Le Chatelier : « chaque fois qu'une action extérieure modifie un état d'équilibre chimique mobile, le système réagit chimiquement dans un sens qui contrarie cette action », la calcination préliminaire dans le sens d'une réaction exothermique semble un fait illogique. Néanmoins, nous avons trouvé que cette opération préliminaire était indispensable.

Le but atteint par la calcination est que : **la réaction une fois amorcée se propage à travers la masse.**

Cependant la vitesse de cette propagation est insuffisante.

A mesure que la réaction progresse à travers le mélange, ce dernier refroidit de plus en plus et, éventuellement, les pertes thermiques dépassent en quantité la chaleur dégagée par la réaction des couches supérieures de la thermité; en conséquence, la réaction s'éteint, ce qui a lieu le plus souvent dans la partie centrale de la charge.

Il fallut donc trouver un moyen pour accélérer la propagation.

B. — REDUCTION DE L'OXYDE TRANSFORME (1)

La situation n'était d'ailleurs pas compliquée.

Le cas fut exprimé à peu près par la formule classique :

$$Q = k \frac{s(t_1 - t)}{l} x$$

dans laquelle

k signifie le coefficient de conductibilité de la masse, et

Q représente la quantité de chaleur traversant pendant le temps x une surface égale à s dans un mur d'épaisseur l et

(1) Voir la partie physique.

dont les faces extrêmes seraient maintenues à des températures t_1 et t_2 .

Il était manifeste que la rapidité de la propagation de la réaction ne dépendait que de la conductibilité thermique de la masse (k).

Or, il n'était que logique de substituer dans le mélange l'oxyde noir (conducteur) à l'oxyde titanique.

Remarque: Il y avait pour nous deux raisons de supposer que ce dernier serait d'une conductibilité supérieure à celle du rutil :

a) La vitesse de refroidissement considérable de l'oxyde noir que nous avons observée au cours de nos recherches sur son application à des buts industriels.

b) Le fait que « la conductibilité thermique des conducteurs variables est souvent aussi grande que celle des éléments métalliques (1) ».

Par conséquent, nous avons procédé à une série d'expériences avec le mélange modifié.

On le calcinait naturellement à l'abri de l'air afin d'éviter toute réoxydation du conducteur possible.

Les résultats obtenus par cette voie furent très encourageants. On put, dans chaque cas, séparer, après la réduction, des quantités appréciables de globules de titane métallique disséminés à travers la masse, refroidis et congelés dans la scorie.

Au cours de ces expériences, nous avons aussi trouvé qu'on pouvait effectuer simultanément, en une seule opération

a) la conversion du rutil en conducteur,

b) la calcination

à la condition que la thermitte fût chauffée dans un creuset de graphite clos et dans une atmosphère aussi réductrice que possible. Certes, la transformation n'était que partielle, mais elle suffisait pour le but envisagé.

Ci-après nous citons une expérience de ce type exécutée sur une large échelle.

(1) C. A. KRAUS, *The Properties of Electrically Conducting Systems*, 1922, p. 403.

Mélange :

Poids du rutile : 40 kgs (tamis : 150 fils au pouce) ;

Poids de l'aluminium : 18 kgs (tamis : 80 fils au pouce) ;

Température de calcination : 1080° C. ;

Poids du Ti séparé de la scorie : 3,4 kgs ;

Pureté du métal : 88 % ;

Rendement : 13,1 %.

Cette réduction fut considérée comme un progrès considérable (1).

A notre avis, ce qui nous séparait d'une réussite définitive n'était qu'un manque de fluidité de la masse fondue.

La chaleur dégagée par la réaction, partiellement dissipée par conduction et rayonnement, ne suffisait pas à liquéfier complètement les produits de la réduction : le laitier et le métal.

La quantité de chaleur ne put être augmentée que par une réaction exothermique additionnelle et simultanée.

C. — AUXILIAIRES

L'idée d'introduire dans une réaction aluminothermique une réaction auxiliaire (2) dont les produits ne formeraient pas un alliage avec le métal désiré n'était pas nouvelle.

Cet expédient a été recommandé par divers métallurgistes. Ils songeaient à utiliser pour ce but les matières oxydantes usuelles, telles que des nitrates, chlorates, peroxydes, etc.

Il suffit de citer ici les brevets de l'inventeur allemand Kühne (3).

(1) S. LUBOWSKY, Br. Am., 1.533-505, 1925, Method of Producing Metallic Titanium or its Alloys.

(2) Dans les brevets américains, on les désigne sous l'appellation de « boosters ».

(3) Karl A. KÜHNE : Process for the Reduction of Refractory Oxides.

B. Am. : 861.129, 1907,
878.210, 1908,
910.394, 1909.

Comme formule définitive, il propose :



Cependant, jamais aucun de ces mélanges ne fut employé par nous avec succès dans le cas du titane. Au cours de nos travaux, nous les avons employés tous, mais n'avons jamais obtenu que des résultats négatifs.

Du reste, les causes de l'insuccès étaient faciles à découvrir.

a) Ces matières oxydantes sont trop facilement réductibles. La réaction auxiliaire est terminée beaucoup plus tôt que celle de la thermité de titane. Le synchronisme des réactions nécessaires à la réussite n'existe pas ;

b) Ces composés ont tous un point de fusion trop bas. Par conséquent, ils sont liquéfiés dès le début de la réaction, ce qui empêche toujours la propagation.

Nous avons indiqué ce fait plus haut sous la forme d'une règle empirique.

Le composé de la thermité auxiliaire désirable devait donc être à la fois :

- 1) Plus stable (moins oxydant) ;
- 2) Plus réfractaire (moins fusible).

Il n'était que naturel de le chercher parmi les sels calcaires.

Les résultats obtenus dans les cas suivants furent les plus encourageants (1).

Sulfate de calcium

La réduction aluminothermique des sulfates parmi d'autres sels a été étudiée en 1913 environ par M. C. Matignon (2).

L'équation de la réaction choisie par nous devait être



Nous la trouvâmes assez vigoureuse.

Cette thermité, ajoutée à celle du titane, servait à diminuer

(1) S. LUBOWSKY. B. Am. 1.593.660, 1926. Process for Reducing Refractory Ores.

(2) P. PASCAL : *Traité de Chimie minérale*, vol. VII, pp. 332-333.

par la chaleur dégagée la viscosité du laitier et à augmenter largement le rendement du titane métallique. Cependant, la séparation de ce métal, dont une partie était disséminée à travers le laitier, ne fut pas complète.

En outre, le titane métallique contenait du soufre, ce qui le rendit inemployable pour des buts métalliques.

Phosphate de calcium

La réaction devait être la suivante :



Les résultats obtenus à l'aide de cet auxiliaire ressemblaient à ceux du cas précédent. Le titane contenait du phosphore, élément plus nuisible même que le soufre.

Carbonate de calcium

Nous avons conçu l'idée d'employer ce composé pour la thermite auxiliaire à la suite de nos études sur le pouvoir oxydant du CO^2 .

La réaction devait être :



Nous supposons qu'en réalité l'acide carbonique fixé n'est réduit en grande partie par l'aluminium qu'au monoxyde. (Voir Tableau T ci-après.) Cependant, une partie du CO^2 doit être réduite au carbone élémentaire puisqu'on observe :

a) un dépôt noir de carbone amorphe à la surface de la masse refroidie dans le creuset;

b) en présence d'humidité, une odeur d'acétylène dégagée par le métal (ti), qui ne peut être due qu'à des carbures formés au cours de la réduction.

Effet thermique

Une idée des quantités relatives de chaleur dégagées dans les deux réactions simultanées est obtenue par un simple calcul thermo-chimique.

Chaleurs de formation utilisées dans le calcul (1) :

(1) *Chemical Manuel*, Olsen, pp. 580-592.

Tableau T

a)	CO ²	CO,O	68 Cal.
b)	CO	C,O	21 Cal.
c)	TiO ²	Ti,O ²	218 Cal.
d)	Fe ² O ³	Fe ² ,O ³	195 Cal.
e)	Fe ³ O ⁴	Fe ³ ,O ⁴	265 Cal.
f)	Al ² O ³	Al,O ³	392 Cal.

Equations thermiques

1) *Réaction fondamentale :*

$$3\text{TiO}^2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}^2\text{O}^3$$

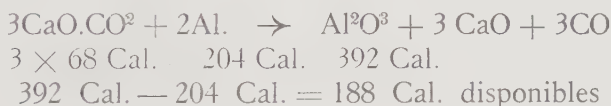
$$3 \times 218 \text{ Cal.} = 654 \text{ Cal.} \quad 2 \times 390 \text{ Cal.} = 780 \text{ Cal.}$$

$$780 \text{ Cal.} - 654 \text{ Cal.} = 126 \text{ Cal. disponibles}$$

La combustion de 54,2 gr. d'aluminium dégage donc :

$$\frac{126}{2} \text{ Cal.} = 63 \text{ Cal.}$$

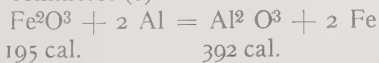
2) *Réaction auxiliaire :*



La combustion de 54,2 gr. d'aluminium dégage 188 Cal.

En comparant (1) avec (2), on trouve que la chaleur exothermique déagée par la thermite auxiliaire est relativement très grande. Cependant, la proportion utilisable de son poids par rapport à celui de la thermite du titane est aussi assez limitée pour des raisons qui ne sont pas encore clairement déterminées. La pratique démontre que cette proportion ne doit pas dépasser 20 %.

On peut obtenir une idée assez nette des valeurs thermiques ci-dessus en se servant comme d'un échelon de l'équation thermo-chimique de la thermite de commerce (1).



$$392 \text{ cal.} - 195 \text{ cal.} = 197 \text{ cal. disponibles.}$$

54,2 gr. d'aluminium dégagent donc 197 cal.

(1) K. GOLDSCHMIDT : *Aluminothermie*, p. 30.

Résultats expérimentaux

La chaleur additionnelle dégagée dans la réaction de la thermité auxiliaire du système

Carbonate de calcium - aluminium

mélangée à la thermité de titane décrite ci-dessus nous permit d'obtenir enfin le résultat cherché.

La réaction se propagea avec une vitesse suffisante à travers le mélange de bout en bout.

Les chaleurs exothermiques combinées suffirent à liquéfier complètement le métal et la scorie.

Cette dernière était exempte de globules de métal congelés.

Le titane, en une quantité surprenante, se sépara au fond du creuset sous forme d'un régule parfait d'une masse métallique luisante.

RECHERCHES DE L'ORDRE « MANIPULATIF »

A partir de ce moment, il ne restait plus qu'à préciser par des recherches systématiques les valeurs des facteurs variables favorisant, dans la réduction,

a) le maximum de rendement;

a) la pureté du métal,

telles, par exemple :

- 1) La quantité maxima de thermité d'une seule réduction;
- 2) Les dimensions convenables des particules des constituants minéraux et des granules d'aluminium;
- 3) L'espèce de carbonate réfractaire dans la thermité auxiliaire.

Un résumé des expériences que nous avons exécutées sur cette dernière variable servira à indiquer le caractère de ces travaux.

Nous avons étudié :

A. — *Carbonates à bases différentes.*

Oxyde :	Minerais :
CaO	Marbre
(CaO, MgO)	Dolomie
MgO	Giobertite
BaO	Withérite
SrO	Strontianite

Le carbonate le plus efficace comme constituant de la thermité auxiliaire, ce fut le carbonate de chaux.

- 1) Il ne devient liquide qu'après avoir réagi;
- 2) La vitesse de cette réaction est comparable à celle de la réaction principale;
- 3) CaO, en combinaison avec le Al^3O^3 , forme un laitier très fluide.

Nous avons trouvé les autres oxydes basiques inférieures à ce point de vue, pour différentes raisons.

Ainsi BaO est d'un point de fusion trop bas. Il est liquéfié prématurément par la chaleur ambiante, ce qui empêche le progrès de la réaction.

Pour une raison identique, les carbonates à bases alcalines ne se prêtent pas pour la thermité auxiliaire.

B. — *Proportion de CO^3Ca par rapport au TiO^2*

Pourcentage :	Effet :	Rendement de Ti :
5 %	négligeable	12 %
10 %	appréciable	21 %
15 %	satisfaisant	32 %
20 %	optimum	40 %
25 %	satisfaisant	34 %
30 %	nuisible	19 %

Nous omettons les mesures chronométriques de la durée respective des réductions. Dans le cas du titane, elles sont sans valeur réelle. Elles ne servent à indiquer d'avance la réussite ou l'insuccès d'une réduction que lorsqu'il s'agit de grandes quantités de thermité (à partir de 300 kg.).

C. — *Espèce du carbonate de calcium.*

Nous avons employé le CO^3Ca , dans nos expériences, sous ses diverses formes de :

- 1) Pierres à chaux;
- 2) Marbre;
- 3) Craie;
- 4) Précipité.

D'après les résultats obtenus, nous nous sommes décidés pour le marbre (poussière de marbre de commerce).

Remarque: En général, dans notre expérience, les différentes matières se prêtent d'une façon supérieure pour le traitement aluminothermique sous leur forme cristalline.

C'est aussi pour cette raison que l'oxyde titanique précipité ne se prête pas à la réduction par l'aluminium.

Un exemple d'une réduction typique tiré de la pratique actuelle servira à résumer les résultats définitifs des recherches ci-dessus.

Réduction d'usine

Mélange :

Rutile : 45 kgs, tamis 150 fils au pouce;
Marbre : 9 — — — — —
Aluminium : 21 — — 80 — —

Température de la calcination : $1050-1100^{\circ}\text{C.}$;

Durée de la réduction : 90-110 secondes;

Pureté du rutile : 95 % TiO^2 ;

Poids du Ti contenu : $45 \text{ kgs} \times 0,6 \times 0,95 = 25,65 \text{ kgs.}$

Rendement :

Poids du culot métallique : 11,6 kgs.

76

Analyse chimique du culot

Inclusions	4,0 %
Fe	1,7 %
Si	1,3 %
Ti	90,0 %
Al	3,0 %

Pureté du métal : 94 %.

Poids du métal contenu : $11 \text{ kgs } 6 \times 0,94 = 10,4 \text{ kgs.}$

Efficacité $\frac{10,4 \times 100}{25,65} = 40,8 \text{ \%}.$

Propriétés du métal produit

- 1) Structure : cristalline;
- 2) Système : hexagonal;
- 3) Couleur : blanc d'argent;
- 4) Lustre : d'éclat vif;
- 5) Résistance mécanique : très cassant;
- 6) Caractéristique : très pyrophorique (sous l'influence des chocs);
- 7) Résistivité chimique : intarissable dans l'atmosphère;
- 8) Solubilité dans des acides : le métal est attaqué faiblement par des acides minéraux.

Exception : il se dissout instantanément, d'une manière presque explosive, dans le mélange spécial des acides : HF, HNO³ (voir page 17).

9) Solubilité dans des métaux fondus :

Ce Ti se dissout dans la proportion de 0,05 % à 3 % dans des métaux non ferreux, tels que le nickel, le chrome, le manganèse, etc.;

10) Résistivité à des températures élevées :

Dans l'air, au premier rouge, ce Ti est converti rapidement en un mélange de TiO² et de nitrures de titane.

Observation. — Une fois enflammé par une cartouche d'ignition, ce métal continue à brûler.

L'incandescence se propage lentement de part en part de la masse de titane. Il en résulte une masse d'un brun jaunâtre, consistant en oxydes et nitrures.

Affinage

Dans ce but, on peut :

1) Remplacer dans la thermite le rutile ordinaire par le rutile purifié (voir page 12).

2) Refondre dans le vide ou dans l'hydrogène la masse métallique obtenue par la réduction afin de la débarrasser des inclusions.

Pour cette opération, c'est le four électrique à induction (Ajax) qui se prête le mieux.

On obtiendra ainsi un métal d'une pureté de 97 % environ.

Mais il est douteux que l'on puisse jamais le libérer de l'aluminium résiduel.

Application pratique

Ce métal se prête à la fabrication d'alliages non ferreux spéciaux. D'ailleurs il s'allie difficilement, et la technique spéciale qu'exige cette opération est actuellement en voie de développement.

CONCLUSION DE LA PARTIE THERMIQUE

On peut réduire l'oxyde titanique cristallisé en titane métallique par la méthode aluminothermique modifiée.

Les facteurs supplémentaires introduits dans le procédé de Goldschmidt sont :

1) Une calcination préliminaire de la thermite;

2) Une transformation préalable de l'oxyde titanique en un oxyde noir conducteur;

3) Une réaction d'une thermite auxiliaire consistant en carbonate de calcium et aluminium, laquelle a lieu simultanément avec la réaction principale.

Le métal ainsi produit est d'une pureté suffisante pour des besoins métallurgiques.

PARTIE PHYSIQUE

INTRODUCTION

Dans la partie physique de notre thèse, nous nous proposons de faire connaître les résultats de nos études sur des changements qui se produisent dans l'oxyde titanique sous l'action de :

- a) La température;
- b) L'atmosphère réductrice.

Ces changements sont très curieux, mais aussi assez complexes.

L'effet total est le résultat de trois phénomènes simultanés :

- 1) Une recristallisation, que nous traitons du point de vue céramique;
- 2) Une perte de masse que nous considérerons comme un événement chimique;
- 3) La transformation d'une matière isolante en une autre d'une conductibilité électrique remarquable.

En réalité, c'est le dernier phénomène seul qui appartient au domaine de la physique. Pourtant, on n'a pu réaliser les mesures électriques que par l'emploi d'une technique spéciale qui s'appuie sur certaines applications céramiques de la recristallisation.

C'est pour cette raison que nous avons fait précéder la section électrique d'un chapitre céramique.

CHAPITRE PREMIER

Céramique

Idée des recherches

Au début de nos travaux sur le rutilé, nous avons observé que ce minéral, sous forme de poudre, pouvait, au moyen d'une simple calcination, être transformé en une masse com-

pacte cristallisée et d'une résistance mécanique remarquable.

En conséquence, nous avons eu l'idée d'utiliser ce fait pour des buts céramiques.

But des recherches

Le but pratique envisagé par ces travaux fut la production de produits céramiques semi-réfractaires, d'une grande résistivité chimique. Nos brevets font mention de briques, moufles, creusets, tubes, etc.

Groupes d'expériences

Nos expériences céramiques peuvent être classées en deux groupes principaux :

Groupe A.

Recherches sur le rutile recristallisé pur :

série a) dans une atmosphère oxydante;

série b) — — — réductrice.

Groupe B.

Recherches sur le rutile recristallisé en combinaison avec le kaolin pur :

série a) dans une atmosphère oxydante;

série b) — — — réductrice.

Manipulation

Le minerai, finement pulvérisé, est passé par un tamis de 325 fils au pouce. Cette poudre à sec ou sous forme de pâte est alors comprimée dans des moules de différentes dimensions formant ainsi les éprouvettes d'essai.

5-10 % d'eau suffisent à fournir la plasticité nécessaire. On ajoute parfois 2 gr. de dextrine à 100 cm³ H₂O.

Les éprouvettes sont produites dans les formes désirées au moyen de différents appareils de pressage.

Presses diverses utilisées dans nos expériences

- 1) Presse hydraulique;
- 2) Presse à vis (fig. 4);
- 3) Presse à la filière.

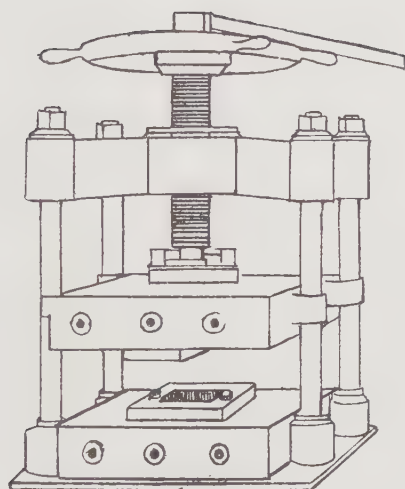


Fig. 4. — Presse à vis.

Formes des éprouvettes

Les principales formes d'éprouvettes dont nous nous sommes servi pour nos essais étaient :

- a) Des plaquettes;
 - b) Des baguettes d'une section rectangulaire (fig. 5);
 - c) Des baguettes d'une section ronde ou octogonales (fig. 6),
- en dimensions variables.

Séchage

Les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 110° C. sur des plats de silice durant 4-8 heures.

Cuisson préliminaire

Les éprouvettes déshydratées sont ensuite chauffées lentement dans un four électrique à résistance jusqu'au point de la recristallisation commençante, soit à environ 1100° C. (fig. 7).

Les températures sont prises à l'aide d'un pyromètre thermo-électrique.

Cuisson

La calcination définitive se produit dans un four à creuset à gaz et à air forcé, ou dans un four céramique horizontal.

Les éprouvettes sont placées horizontalement dans une nacelle de silice.

Les températures de la cuisson varient de 1100° C. à 1600° C.

Pour les mesures thermiques, on se sert d'un pyromètre électrique ainsi que des montres de Seger.

Essais

Les éprouvettes refroidies sont examinées sous les rapports suivants :

- a) *La résistance mécanique* (voir page 84).

Pour classer les différents produits de rutile cuits au point de vue de leur résistance à la traction, à la pression, au choc, etc., on se sert d'une échelle arbitraire de 1 à 10.

Le N° 1 de l'échelle correspond à la résistance mécanique d'un produit au point de la recristallisation commençante.

Le N° 10 correspond à la résistance mécanique d'un produit au maximum de sa recristallisation, c'est-à-dire de sa résistance la plus grande.

b) *Le pouvoir diélectrique.*

On mesurait parfois la résistance des produits au passage d'une décharge à haut voltage.

c) *La densité.*

Pour dénoter les densités relatives des produits, on employait une échelle de

a - j

dans l'ordre des dix premières lettres de l'alphabet.

d) *Le retrait.*

On mesure la contraction des dimensions linéaires des éprouvettes.

e) *Les couleurs.*

f) *La solubilité.*

Les produits sont traités sous forme d'une poudre fine par l'acide sulfurique, comme nous l'avons indiqué page 18.

g) *La recristallisation.*

On examinait au microscope l'enchevêtrement des cristaux, c'est-à-dire la concentration des liens cristallins dans la masse calcinée.

Nous citons ici une **expérience** typique de cet ordre de recherches (1) :

Groupe A.

(série a)

7 plaquettes furent formées dans une presse à vis sous pression de 50 kgs par cm² dans un moule de

(1) S. LUBOWSKY, B. Am. 1.567.445. Refractory Material, Articles made therefrom and Method of making same.



Fig. 5. — Electrodes en oxyde noir.

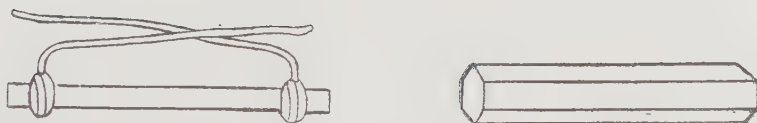


Fig. 6. — Eprouvettes en oxyde noir.

Longueur : 15 cm.;

Largeur : 3 cm.;

Epaisseur : 1 cm. 5.

Ces éprouvettes furent séchées et calcinées de la manière indiquée plus haut.

La cuisson définitive fut accomplie dans un four céramique à gaz, à atmosphère oxydante.

Le chauffage fut continué jusqu'à 1500° C.

A chaque montre tombée, on retirait du four une plaquette qu'on faisait refroidir graduellement.

Montre N° 6
Température : 1.250° C. — Plaquette I

Couleur.	brun-jaunâtre.
Résistance mécanique	1.
Retrait.	5,5 %
Solubilité.	34 %.
Densité.	a.
Recristallisation.	commence.

Montre N° 8
Température : 1.290° C. — Plaquette II

Couleur.	brun-jaune foncé.
Résistance mécanique	3.
Retrait.	6,1 %.
Solubilité.	27 %.
Densité.	b.
Recristallisation.	augmente.

Montre N° 10
Température : 1.330° C. — Plaquette III

Couleur.	brun-rougeâtre.
Résistance mécanique	5.
Retrait.	6,7 %.
Solubilité.	22 %.
Densité.	c.
Recristallisation.	augmente.

Montre N° 12

Température : 1.370° C. — Plaquette IV

Couleur.	brun-rouge.
Résistance mécanique	7.
Retrait.	7 %.
Solubilité.	17 %.
Densité.	d.
Recristallisation.	augmente.

Montre N° 14

Température : 1.410° C. — Plaquette V

Couleur.	brun-rouge foncé.
Résistance mécanique	9.
Retrait.	7,1 %.
Solubilité.	11 %.
Densité.	e.
Recristallisation.	maximum.

Montre N° 16

Température : 1.450° C. — Plaquette VI

Couleur.	brun-violet.
Résistance mécanique	6.
Retrait.	7,1 %.
Solubilité.	8 %.
Densité.	f.
Recristallisation.	vitrificat. considérable.

Montre N° 18

Température : 1.490° C. — Plaquette VII

Couleur.	rouge-violet.
Résistance mécanique	4.
Retrait.	7,2 %.
Solubilité.	5 %.
Densité.	g.
Recristallisation.	vitrification complète.

De cet exposé des résultats, il apparaît clairement que :

1) Les couleurs passent graduellement du jaune au violet (le brun étant dû aux impuretés). Les poudres sont toujours plus claires que les masses compactes;

2) La résistance mécanique augmente jusqu'à l'apparition de la vitrification et atteint le maximum à la montre 14;

3) Le retrait atteint une contraction linéaire de 7,1 % à la montre 14, et qui reste presque constante à partir de ce point;

4) La solubilité diminue à mesure que la température augmente;

5) La densité augmente avec la température;

6) La recristallisation atteint le maximum à la montre 14 et tombe ensuite rapidement, détruite par la vitrification.

Porosité.

La porosité des produits calcinés, qui n'est qu'une fonction inverse de la densité, dépend de plusieurs variables :

a) Les dimensions des particules;

b) L'assortiment de particules de dimensions différentes;

c) La température de la cuisson, etc.

Un procédé pour la production par cette voie des articles poreux de commerce tels que diaphragmes, filtres, etc., forme l'objet d'un brevet spécial (1) :

Groupe A.

(série b)

Les produits obtenus de la même manière dans une atmosphère réductrice sont analogues, presque sous tous les rapports, à ceux décrits ci-dessus.

Les principales différences sont :

1) Les couleurs qui passent graduellement d'un gris bleuté au noir;

2) La résistance mécanique qui est en général moins grande que dans la série a.

(1) S. LUBOWSKY, B. Am. 1.578.900. Porous Articles of Rutile and Methods of making same.

Groupe B.

(série a)

Les mélanges et les pâtes de ce groupe contiennent, outre le rutile, 10 à 50 % de kaolin (1).

La manipulation employée pour ces mélanges est tout à fait analogue à celle employée dans le groupe A.

Les différences saillantes entre les produits de ces deux groupes sont les suivantes :

1) La plasticité de la masse traitée augmente en proportion du kaolin ajouté.

Pour le moulage de ces pâtes, on peut employer la presse à la filière;

2) La force mécanique se multiplie énormément.

On peut obtenir une idée quantitative de l'effet du kaolin dans le mélange des mesures d'effort de rupture (modulus of rupture) prises sur des éprouvettes du groupe B au moyen d'une machine d'essai de résistance à la flexion.

Rutile pur	26 kg. par cm ²
Rutile 90 % (10 % kaolin)	265 kg. —
Electrode de graphite	140 kg. —

C'est aussi en ajoutant le kaolin qu'on a pu produire des éprouvettes d'oxyde titanique amorphe et chimiquement pur.

Groupe B.

(série b)

Les résultats sont parfaitement analogues à ceux obtenus dans la série *a*.

Les couleurs des produits correspondent à celles du groupe A, série *b*.

Cependant elles sont de nuances plus foncées et d'un lustre plus vif.

(1) S. LUBOWSKY, B. Am. 1.774.607. Method of bonding Refractories.

Conclusion du chapitre céramique

Les qualités remarquables des produits obtenus du rutile au moyen d'une cuisson à températures différentes, soit dans une atmosphère oxydante ou réductrice, sont le résultat d'une recristallisation des particules du minerai, c'est-à-dire d'un enchevêtrement des cristaux de la masse calcinée.

On n'a jamais pu obtenir de résultats similaires de l'oxyde titanique amorphe.

La preuve directe de l'enchevêtrement des cristaux dans ces produits fut obtenue par une analyse pétrographique faite au Bureau of Standards, Washington D. C.

CHAPITRE II

Quelques propriétés électriques de l'oxyde titanique cristallisé

A. — Conductibilité électrique

Aux températures normales, l'oxyde titanique est considéré comme un isolant (1). La faible conductivité que l'on peut observer dans le rutile à des températures plus élevées est due, en partie, à la présence des oxydes de fer contenus dans le minerai.

B. — Pouvoir diélectrique

a) La constante diélectrique du rutile est citée dans la littérature (2) :

173 parallèlement à l'axe;

69 perpendiculairement à l'axe.

Cette constante diélectrique est la plus haute qu'on ait constatée parmi les minerais.

b) La rigidité diélectrique de plaquettes isolantes de rutile

(1) DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, vol. III, pp. 21-22.

(2) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, vol. V, p. 572.

préparées par la méthode décrite plus haut fut déterminée par nous avec l'assistance de la firme

Electrical Testing Laboratories, New-York.

Nous citons ici un extrait du rapport original :

Echantillon.

Epaisseur de l'isolant : 0,6 cm.

Méthode d'essai.

L'échantillon fut essayé entre deux disques (électrodes) de 2 cm. 5 de diamètre.

Le voltage initial était bas et fut augmenté progressivement à raison d'environ 1.000 volts par seconde jusqu'à la décharge disruptive qui produit la perforation.

Appareils.

Un transformateur de 60 kvs fut alimenté par un circuit de 120 volts, 60 cycles, dont la forme des ondes est pratiquement une sinusoïde.

Le voltage fut mesuré au moyen d'un voltmètre monté à travers la faible tension (en dérivation).

Les mesures furent vérifiées fréquemment au moyen d'un voltmètre électrostatique monté directement à travers la haute tension (en dérivation).

Essais	Volts à la perforation
1	16.600
2	14.900
3	12.600
4	15.500
5	15.200
Valeurs moyennes :	
Volts :	15.000
Epaisseur de l'échantillon :	0,6 cm.
Volts par cm. :	25.000
Rigidité électrostatique :	25 kilovolts par cm.

C. — Conductibilité électrique du rutile fondu

Nous pensons que le point de fusion du rutile ne dépasse pas 1650° C., mais dans la pratique nous avons trouvé que la fonte du rutile est extrêmement difficile à effectuer. En effet, nous n'avons réussi à obtenir une fonte satisfaisante qu'après une longue série d'expériences à l'aide d'appareils divers.

I. — Four électrique à résistance.

Dans l'atmosphère réductrice de ce four, nous avons obtenu les résultats suivants :

a) A 1580° C. Nous avons trouvé au fond du creuset de graphite une masse clinkerisée consistant en partie en carbures de titane de couleur bronze, d'une conductibilité électrique considérable;

b) A 1690° C. Le rutile qui devait avoir été fondu à cette température attaqua et en quelque sorte dissolvait les récipients, qu'ils fussent de silice, de porcelaine, d'alundum, etc.

II. — Four à induction.

Les résultats obtenus en chauffant le rutile à des températures très élevées dans un creuset de graphite à l'aide d'un four du type Ajax furent surprenants.

Au cours de la calcination, il se produisit :

a) Une volatilisation du minerai;

b) La formation d'un carbure de titane d'apparence et de propriétés métalliques.

Nous avons rencontré le même phénomène au cours de certaines expériences que nous avons exécutées il y a quelques années dans les laboratoires de General Electric Company à propos de l'usage de l'oxyde titanique comme source de lumière blanche. Le rutile fut volatilisé dans l'arc, au moins en partie.

Nous pensons que l'étude systématique de la volatilisation des composés de titane serait intéressante tant au point de vue scientifique que pratique.

III. — *Chalumeau oxyhydrique.*

La fusion a lieu à la surface de la poudre. Une couche protectrice à l'état liquide empêche la fusion complète.

Remarque: Cette couche liquide refroidie était de deux couleurs :

a) noire, qui conduisait le courant électrique, et

b) rouge, qui ne le conduisait pas.

Il y a lieu de croire que dans une atmosphère très oxydante on pourrait obtenir un oxyde titanique fondu isolant.

IV. — *Arc électrique.*

Dans ces expériences, nous avons employé au lieu d'un four un appareil de soudure électrique connu dans l'industrie sous le nom de « alternarc ». L'arc fut produit entre deux électrodes de carbone de 1 cm. 5 de diamètre au moyen d'un circuit alternatif de

200 amp. à

60 volts.

Le rutile, finement pulvérisé et passé par un tamis de 325 fils au pouce, fut traité dans un têt à rôtir en argile.

A l'aide de cet arrangement, nous avons réussi, à plusieurs reprises, à fondre des quantités de rutile de

1 kg. à 1,5 kg.

La masse obtenue avait l'apparence d'une matière amorphe.

Au microscope, on a pu discerner les fines aiguilles de cristaux qui la composaient.

Cette matière était d'un noir luisant, d'une dureté de 5-5,5 et très fragile.

Cet oxyde titanique fondu conduisait facilement le courant électrique.

Les mesures approximatives que nous avons pu effectuer indiquaient une conductibilité de l'ordre de :

res. sp. : 0,1 ohm.

Pourtant, ne possédant à ce moment qu'une technique imparfaite, nous n'avons pas réussi à obtenir cet oxyde sous une forme géométrique régulière qui nous aurait permis d'effectuer des mesures de conductivité plus exactes.

Remarque: Comme nous allons le voir par la suite, il serait d'une grande importance de constater si la masse de la matière diminue au cours de la fusion (fonte).

Conducteur électrique de Titane oxyde

Découverte de la transformation

Au cours de nos travaux céramiques, nous avons eu l'occasion d'observer un phénomène curieux.

Nous avons chauffé à 1500° C. environ une fine poudre de rutile comprimée dans un tube d'acier clos muni d'un orifice pour l'échappement des gaz.

Ce tube fut placé verticalement dans un creuset en graphite et l'atmosphère du four à creuset fut maintenue aussi réductrice que possible.

Nous avons examiné le contenu du tube et constaté qu'il consistait en une barre cylindrique d'une matière d'un noir luisant bien cristallisée. L'apparence de cette matière rappelait le rutile fondu, ce qui nous fit supposer que les deux produits avaient des propriétés similaires. En effet, la barre entière ainsi que chacune de ses parties étaient d'une conductibilité suffisante pour transmettre de faibles courants.

Cependant, *la transition d'un*

isolant en conducteur

s'était effectuée au-dessous du point de fusion de l'oxyde titanique (1).

Par la suite, nous avons préféré désigner cette transformation par le terme descriptif de « conversion ».

Recherches générales sur la transformation

Les deux problèmes qu'il importait de résoudre tout d'abord furent évidemment :

(1) S. LUBOWSKY, B. Am. 1.675.117. Electrically Conductive Titanium Oxide.

1) De préciser les conditions favorisant la transformation, c'est-à-dire les conditions dans lesquelles la transition s'effectue de la manière la plus complète;

2) D'éclaircir le mécanisme de cette conversion, c'est-à-dire de trouver les changements soit

physiques (d'état);

chimiques (de masse);

minéralogiques (de cristallisation),

que l'oxyde titanique subit au cours de la transformation.

Manipulation

MÉTHODE.

a) Nous avons expliqué en détail dans le chapitre « céramique » le mécanisme de la formation des masses compactes par la recristallisation;

b) La conversion de ces masses compactes d'isolantes en réductrices fut effectuée selon deux procédés différents.

Procédé A.

Dans ce groupe d'expériences, la calcination à des températures élevées a lieu dans un récipient clos, à l'abri de l'air. En ce cas, la recristallisation et la transition de l'oxyde isolant en oxyde conducteur se produisent simultanément.

Procédé B.

Ici la recristallisation se produit dans une atmosphère oxydante. Les produits ainsi obtenus sont alors traités à des températures basses dans un courant de gaz réducteur.

Appareils.

- 1) Un four de fonderie à gaz et à air forcé;
- 2) Un four à creuset de laboratoire (fig. 2);
- 3) Un four-moufle électrique (fig. 7);
- 4) Un appareil à réduction (fig. 9).

Celui-ci se compose essentiellement :

D'un four électrique à combustion;

D'un tube en quartz;

D'un réservoir à gaz;

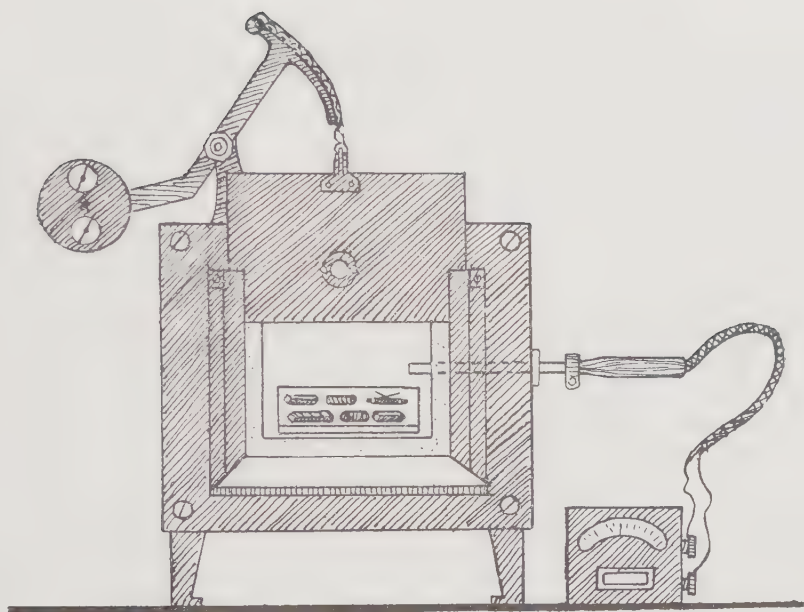


Fig. 7. — Un four-moufle électrique.

5) Accessoires : creusets en graphite, nacelles en silice, tubes en alundum, etc.

Mesures.

Les mesures des températures furent prises à l'aide d'un pyromètre thermo-électrique à platine-platine rhodié.

Les mesures électriques des résistances furent effectuées au moyen d'un pont de Wheatstone (fig. 8).

On obtenait les éprouvettes du groupe A en donnant à la masse calcinée une forme rectangulaire d'une section d'un centimètre carré.

Les éprouvettes du groupe B ont été décrites dans le chapitre « céramique » (fig. 5 et 6).

Expériences

Nous allons citer quelques expériences typiques de chaque série.

GROUPE A

Opération.

L'oxyde fut calciné dans un creuset en graphite luté, le couvercle étant muni d'un orifice pour l'échappement des gaz.

La calcination terminée, cet orifice fut immédiatement bouché au moyen d'une pâte d'argile et de silicate de soude.

La charge fut alors lentement refroidie dans l'atmosphère réductrice d'une flamme lumineuse.

Série a

Conversion de l'oxyde titanique cristallisé

Le rutile fut chauffé à 1550° C. environ.

La masse obtenue, qui avait la forme d'un bloc noir luisant, était bien cristallisée et d'une résistance mécanique considérable.

Données et résultats

Exp. I.

Poids du rutile	45 kgs.
Poids de la masse	43,65 kgs.
Perte de poids	1,35 kg.
Pourcentage de perte	3 %
Analyse chimique :	
Rutile.	57 % Ti
Masse noire	59,7 % Ti
Résistance électrique :	
Rés. sp.	1 ohm

Exp. II.

Poids du rutile	45 kgs.
Poids de la masse noire..	43,42 kgs.
Perte de poids	1,58 kg.
Pourcentage de perte ..	3,5 %
Rutile.	57 % Ti
Masse noire	60 % Ti
Résistance électrique :	
Rés. sp.	0,7 ohm

Exp. III.

Poids du rutile	30 kgs.
Poids de la masse	29 kgs.
Perte de poids	1 kg.
Pourcentage de perte ..	3,3 %
Analyse chimique :	
Rutile.	57 % Ti
Masse noire	59,9 % Ti
Résistance électrique :	
Rés. sp.	1,2 ohms

Exp. IV.

Poids du rutile	12 kgs.
Poids de la masse	11,6 kgs.
Perte de poids.....	4 kgs.
Pourcentage de perte ..	3,4 %

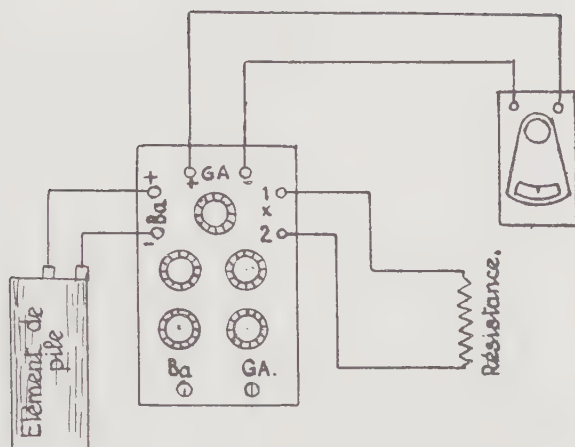


Fig. 8. — Circuit du pont de Wheatstone.

Analyse chimique :

Rutile.	57 % Ti
Masse noire	59,8 % Ti

Résistance électrique :

Rés. sp.	1,1 ohms
------------------	----------

Série b

Conversion de l'oxyde titanique amorphe

L'oxyde titanique pur (blanc de titane) fut chauffé à 1540° C. environ.

La masse produite, d'un noir-gris mat, était assez cohérente, mais très faible. La force mécanique du bloc n'était en aucune façon comparable à celle des masses de la série *a*.

Remarque: Le blanc de titane n'est pas complètement amorphe. On pense qu'il consiste en cristaux de dimensions microscopiques. Dans l'industrie, on le désigne parfois comme pseudo-cristallin. C'est de l'état à peu près cristallin de ce pigment que dépend son opacité.

Il est même probable que, même dans le cas de cet oxyde titanique précipité, une certaine recristallisation se soit produite.

Données et résultats

Exp. V.

Poids de l'oxyde blanc..	100 gr.
Poids de l'oxyde noir	96,6 gr.
Perte de poids	3,4 gr.
Pourcentage de perte	3,4 %

Analyse chimique :

Oxyde blanc	60 % Ti
Oxyde noir	62,6 % Ti

La résistance électrique est sans doute du même ordre que celle de l'oxyde noir de la série *a*. Pourtant, il n'était pas possible d'en former des éprouvettes permettant d'obtenir des mesures de résistance exactes.

Exp. VI.

Poids de l'oxyde blanc..	150 gr.
Poids de l'oxyde noir	145,2 gr.
Perte de poids	4,8 gr.
Pourcentage de perte	3,2 %

Analyse chimique :

Oxyde blanc	60 % Ti
Oxyde noir	62,4 % Ti

Exp. VII.

Poids de l'oxyde blanc..	200 gr.
Poids de l'oxyde noir	193 gr.
Perte de poids	7 gr.
Pourcentage de perte	3,5 %

Analyse chimique :

Oxyde blanc	60 % Ti
Oxyde noir	62,7 % Ti

Perte de poids.

A la perte de poids de l'oxyde correspond chaque fois un accroissement de son contenu métallique. Il s'agit donc dans les expériences citées d'une recristallisation ainsi que d'une réduction concomitante dans le sens chimique, c'est-à-dire d'une perte d'oxygène.

GROUPE B

Les expériences quantitatives de ce groupe seront décrites ci-après dans l'étude sur les applications pratiques de la transformation.

Nous avons traité ci-dessus de la formation des éprouvettes. Ce qui importe ici, c'est l'effet de la réduction chimique par des gaz divers sur la conductibilité électrique de ces éprouvettes isolantes.

Remarque: Il est évident que ni la recristallisation, ni la formation des masses compactes par l'enchevêtrement des cristaux ne suffisent à elles seules à effectuer la conversion, puisque, avant d'être traitées dans le courant des gaz, les éprouvettes sont isolantes.

Pourtant, la réduction seule ne suffit pas davantage pour effectuer la transformation.

Nous avons traité l'oxyde titanique soit cristallisé, soit amorphe sous forme de poudre, par des gaz divers à températures différentes. Quoique nous ayons obtenu dans chaque cas une réduction chimique caractérisée par la couleur bleutée de la poudre ainsi que par une perte de poids de 7 % maximum, cette poudre, même comprimée, ne conduisait jamais le courant électrique.

Opération.

Le traitement par les gaz a lieu dans un tube en quartz chauffé à des températures voulues au moyen d'un four électrique à combustion (fig. 9).

Série a

Réduction des éprouvettes dans un courant d'hydrogène

Dans ce gaz, la conversion initiale se produit à 500 C. environ.

A mesure que la température monte, la conductibilité de l'éprouvette augmente jusqu'à un certain maximum.

Nota. — Nous pensons qu'il serait utile d'obtenir par des études détaillées les données plus nombreuses et plus exactes sur :

- a) la relation de la perte d'oxygène à la température,
- b) la recristallisation du point de vue cristallographique.

Série b

Réduction des éprouvettes dans des gaz industriels

On a pu obtenir par la même méthode qu'en série *a* une conversion complète des éprouvettes dans l'ambiance des gaz industriels, comme par exemple :

Le gaz d'éclairage;

Le gaz à l'air;

Le gaz à l'eau,

mais à des températures plus élevées que celles employées dans le traitement par l'hydrogène.

Généralisation

La température nécessaire pour la conversion est en raison inverse de la puissance réductrice du gaz ambiant.

Dans l'hydrogène, la phase réduite commence à 500° C.

Dans l'air, elle apparaît au-dessus du point de fusion de l'oxyde titanique, soit à environ 1650° C.

Conclusions sur le mécanisme de la transformation

L'oxyde titanique isolant peut être transformé en produits de titane oxydé d'une conductibilité électrique comparable à celle des produits de carbone à la condition qu'il subisse :

1) Une recristallisation produisant un agrégat compact par l'enchevêtrement des cristaux ainsi formés;

2) Une perte d'oxygène, c'est-à-dire une réduction essentiellement chimique.

Etude sur les applications pratiques de la transformation

Les principes de la conversion une fois établis, nous avons exécuté des recherches systématiques sur des propriétés physiques différentes du conducteur, avec l'idée d'utiliser celui-ci pour des applications pratiques.

D'après le but que nous avons envisagé dans chaque cas, on peut classer ces travaux en trois groupes.

Premier groupe

Le but pratique de cette série d'expériences fut d'établir la possibilité éventuelle d'utiliser ce conducteur comme une résistance dans des petits appareils électriques, tels que, par exemple, des plaques chauffantes, des bouilloires, ou bien même pour l'éclairage par incandescence.

Comme, à ce moment-là, nous ne possédions pas encore les appareils nécessaires, les éprouvettes de cette série furent produites par les laboratoires de

Dixon Crucible Comp., Jersey City,
et les essais électriques furent effectués avec l'assistance des
Electrical Testing Laboratories, New-York.

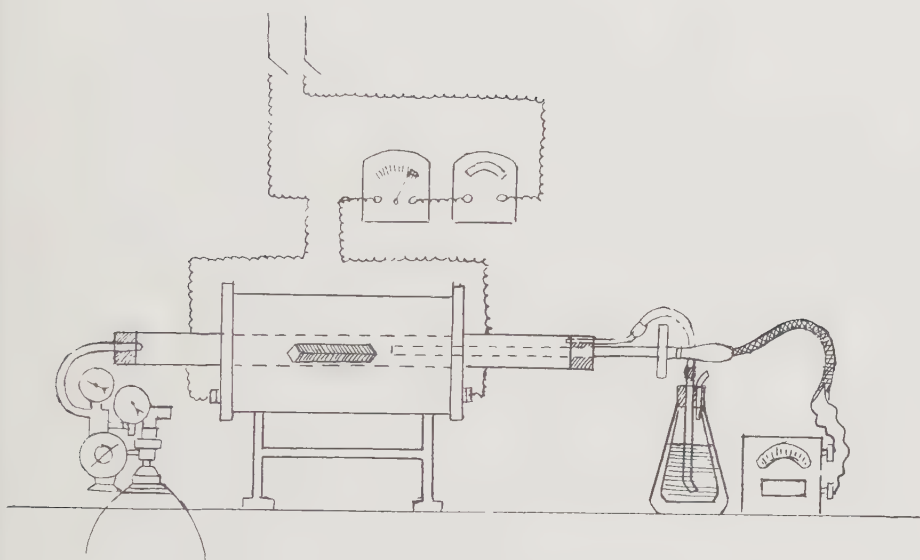


Fig. 9. — Un appareil de réduction.

Ce que nous avons cherché à déterminer dans ce cas, ce fut :

- 1) L'échelle des résistances;
- 2) La réversibilité de la transformation.

Au point de vue pratique, les résultats se montrèrent négatifs.

Il suffit donc de citer ici quelques expériences extraites des rapports originaux.

Les éprouvettes d'une section circulaire furent préparées au moyen d'une presse à la filière.

Pour les essais, on employait le courant direct.

EFFET PRODUIT SUR LES ÉPROUVETTES
PAR L'ACTION DU COURANT

Echantillon n° 7.

Résistance sp.	5.000 ohms
Longueur.	11 cm.
Diamètre.	1 cm.
Volts.	118
Courant.	minime

Le courant fut maintenu pendant 45 minutes.

Effets : On n'avait pu constater aucun accroissement du courant, quoique la baguette fût devenue chaude.

Echantillon n° 12.

Au début de l'expérience, le courant fut maintenu à 2 ampères.

Le voltage tomba de 188 volts à 116,5 volts. Ensuite le courant monta à 4 1/2 ampères, et tomba de nouveau.

Effets : D'un côté de l'éprouvette, il y avait un point chaud. Une couche isolante se forma à cet endroit.

Echantillon n° 13.

Durée de l'expérience : 45 minutes.

Courant initial : 2 ampères. Volts : 80

Le courant monte à : 3 1/2 amp. — 47

— est porté à : 5 amp. — 75

— tombe à : 3 amp. — 112

Effets : Une couche isolante d'environ 0,3 cm. s'est formée à la surface de cet échantillon.

Il fut établi au cours de ces travaux :

1) Que l'on peut présenter l'oxyde titanique en « résistances » variant de 500 ohms à 300.000 ohms;

2) Que, dans l'air, la transformation est réversible et que cette réaction réversible a lieu au premier rouge, le conducteur revenant graduellement à l'état d'isolant;

3) Qu'à des températures plus élevées, il se produit un amollissement de l'éprouvette.

Remarque : C'est naturellement la réduction seule qui est la partie réversible de la transformation. On peut retarder de beaucoup cette oxydation en enduisant le conducteur d'une couche protectrice, de verre soluble, par exemple. Une barre de ce conducteur protégée par une couche épaisse de silicate de sodium fut maintenue pendant quarante-cinq heures au rouge vif par le passage d'un courant électrique avant qu'on pût constater une réaction réversible.

Deuxième groupe

Le but pratique envisagé dans ce cas était de produire des électrodes de rutil pour des besoins électro-chimiques et notamment des anodes insolubles.

En conséquence, on étudia :

1) Le maximum de conductibilité des électrodes qu'il était possible d'obtenir;

2) La réversibilité de ces électrodes dans des conditions oxydantes à l'état d'isolants;

3) Leur résistance au point de vue chimique;

4) Leur survoltage.

Manipulation

Ces électrodes furent formées au moyen d'une presse hydraulique. Leurs dimensions étaient :

Longueur : 15 cm.;

Largeur : 7 cm.;

Epaisseur : 7 cm.

Pour leur faire subir la conversion, on usa pour certaines séries du procédé A, pour d'autres du procédé B.

Afin d'éviter la résistance de contact, on couvrit un bout de l'électrode d'un dépôt métallique d'une solution acidulée de sulfate de cuivre sous faible densité de courant.

Par la suite, dans les cas où les éprouvettes étaient d'une conductibilité moindre, on fut obligé de métalliser préalablement les bouts de ces objets avec une couche de plombagine.

Des fils de cuivre furent parfois soudés à ces dépôts métalliques (fig. 6).

Généralement, on traitait les électrodes par séries de 6 pièces.

Nous indiquons ici trois de ces séries qui servirent d'échantillons; ceux-ci furent soumis à des essais pratiques dans des ateliers de placage.

PROCÉDÉ A.

Les électrodes furent placées verticalement dans un creuset de silice clos sous une épaisse couche de sable de carborundum.

Série M. — Température de cuisson : 1540° C.

N° 1	rés. sp. :	0,10 ohm
2	—	0,12 —
3	—	0,14 —
4	—	0,12 —
5	—	0,15 —
6	—	0,12 —

Série N. — Température de cuisson : 1520° C.

N° 1	rés. sp. :	0,20 ohm
2	—	0,20 —
3	—	0,25 —
4	—	0,30 —
5	—	0,25 —
6	—	0,25 —

PROCÉDÉ B.

Série K. . . Température de cuisson : 1510° C.

— de réduction dans l'hydrogène : 800° C.

N° 1	rés. sp. :	0,50 ohm
2	—	0,55 —
3	—	0,60 —
4	—	0,50 —
5	—	0,55 —
6	—	0,60 —

Ces électrodes furent trouvées satisfaisantes dans l'industrie. Toutefois, on recommanda de les renforcer au centre d'une barre métallique afin de diminuer leur fragilité.

Réversibilité.

Dans des bains électrolytiques, ces électrodes, exposées à l'action des agents oxydants, tels que le chlore et l'oxygène naissants, perdent graduellement leur conductibilité.

Résistance chimique.

La solubilité de ces électrodes dans les différentes liqueurs des bains électrolytiques est minime et, en tout cas, négligeable au point de vue pratique.

Leur survoltage fut déterminé approximativement. Il dépasse celui de électrodes de carbone de 50-60 %.

Troisième groupe

Le but de ces recherches était d'utiliser le conducteur à la production de résistances employables dans les appareils de T. S. F.

Ce qui importait en ce cas, c'était :

- 1) L'échelle des résistances obtenables;
- 2) La réversibilité de leur conductivité dans l'atmosphère sous l'influence des températures des appareils (65-75° C.);
- 3) L'effet produit sur la conductivité des « résisteurs » par l'action du courant;
- 4) La variation de la résistance avec la température.

ECHELLE DES RÉSISTANCES

Les réductions furent toutes effectuées dans l'hydrogène.

Gradation.

Dans ces conducteurs, la résistance varie :

1) En raison directe du pourcentage de kaolin dans le mélange;

2) En raison inverse de la température de la réduction.

On obtenait donc les différentes résistances en variant la composition du mélange ainsi que la température du four à combustion.

Nous donnons ci-après la composition de quelques-uns de ces mélanges.

1. 50 % TiO_2 - 50 % kaolin.

Kaolin (Tennessee)	50 gr.
Rutile purifié (page 12) . . .	50 gr.
Dextrine.	5 gr.
Eau distillée	400 cm^3

2. 75 % TiO_2 - 25 % kaolin.

Rutile.	150 gr.
Kaolin.	50 gr.
Dextrine.	10 gr.
Eau.	150 cm^3

3. 90 % TiO_2 - 10 % kaolin.

Rutile.	200 gr.
Kaolin.	20 gr.
Dextrine.	10 gr.
Eau.	150 cm^3

4. 25 % TiO_2 (amorphe) - 75 % kaolin.

Blanc de titane	50 gr.
Kaolin.	150 gr.
Dextrine.	10 gr.
Eau.	150 cm^3

La série suivante est (en chiffres ronds) un exemple typique des résistances produites par cette méthode.

<i>% kaolin</i>	<i>température</i>	<i>rés.</i>
10	840°	550 ohms
10	800°	960 —
10	700°	3.500 —
25	650°	10.000 —
25	620°	40.000 —
25	600°	90.000 —
50	600°	150.000 —
50	570°	300.000 —
50	520°	1.000.000 —

On a pu varier de cette manière les valeurs de ces résistances de 0,1 ohm à 20 megohms.

RÉVERSIBILITÉ

Nous donnons ici quelques résultats tirés des rapports originaux concernant l'effet des températures peu élevées sur la conductivité de résistances différentes.

Les essais furent effectués à 100° C., les éprouvettes étant maintenues à des températures voulues dans une étuve électrique.

A. — En 8 jours la résistance monta de 770 ohms à 876 ohms. Pendant les deux jours suivants, elle tomba à 846 ohms environ.

A 20° C., la résistance de cette éprouvette monta en 11 jours jusqu'à 1.447 ohms.

Pendant les 9 jours suivants, elle ne monta qu'à 1.451 ohms.

Elle était donc devenue constante après une période initiale.

B. — En 3½ jours la résistance monta de 455 ohms à 483 ohms. Après les deux jours suivants, elle était de 486 ohms.

E. — En un jour la résistance monta de 98.200 ohms à 98.800 ohms.

G. — La résistance reste constante.

H. — En 12 jours, la résistance monte de 512 ohms à

581 ohms. Pendant les deux jours suivants, la variation est négligeable.

I. — En 11 jours la variation est de 310 ohms à 318 ohms. Pendant les deux derniers jours, la variation est négligeable.

Après avoir subi un ajustement initial, ces résistances deviennent stables à des températures normales.

EFFET JOULE

Nous donnons ici un extrait du rapport sur les essais ayant servi à étudier la stabilité de nos résistances sous l'action du courant électrique.

Résistance : A.

A maintenir 1 watt environ (fig. 10).

<i>temps</i>	<i>m. a.</i>	<i>volts</i>	<i>ohms</i>	<i>watts</i>
10 h. 51	38	32	843	1,22
10 h. 53	39	27	692	1,05
10 h. 55	36	24,4	678	.88
11 h.	37	25,2	681	.93
11 h. 07	38,5	26,4	686	1,02
11 h. 11	39	26,0	666	1,01
11 h. 23	38	26,5	697	1,01
11 h. 34	39	26,0	666	1,01

On voit que la résistance de l'éprouvette diminue comme résultat d'effet Joule.

Le conducteur a donc un coefficient négatif de température.

La température une fois stabilisée, la résistance reste pratiquement constante.

COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE

Les variations de la résistance avec des températures de 20° C. à 150° C. furent déterminées avec précision par des études très détaillées.

Nous donnons ci-après une partie d'un rapport sur nos mesures quantitatives.

Courbe B (fig 11).

A ₁	24°	1.318	60°	966	110,5°	684
A ₁	32°	1.227	80°	867	149,2°	558
A ₂	43°	1.067	72°	853	102,1°	694
A ₃	28°	1.318	32°	1.280	102,5°	764
A ₄	29°	1.400	66,6°	1.066	101,9°	836
B	29°	819	66,8°	610	101,8°	485
C	31°	1.180.000	66,9°	664.000	102°	402.000
E	33,8°	253.000	66°	155.000	101,8°	98.700
G	34,8°	7.560	66°	6.040	101,5°	4.800
H	24°	933	72,3°	674	101,7°	575
I	24°	483	73°	361	101,7°	315

On a trouvé que dans la majorité des cas la résistance de ces éprouvettes à des températures différentes peut être représentée par la formule empirique suivante :

$$R = R_0 (1 - at) + R_0bt^2$$

dans laquelle

(a) et (b) sont des constantes

R_0 = la résistance à une température quelconque (T_0),

R = la résistance à la température en question (T).

t = $T - T_0$.

Remarque: Le coefficient de température négatif considérable de ces résistances serait leur seul point faible.

Interprétation des résultats

Recristallisation

On ne peut pas encore affirmer avec certitude si l'accroissement énorme de la conductivité des éprouvettes par suite de la calcination est dû seulement au rapprochement intime des particules, ou bien aussi à l'orientation différente des cristaux. (Conducteurs anisotropiques) (1).

(1) C. A. KRAUS, *The Properties of Electrically Conducting Systems*, p. 402.

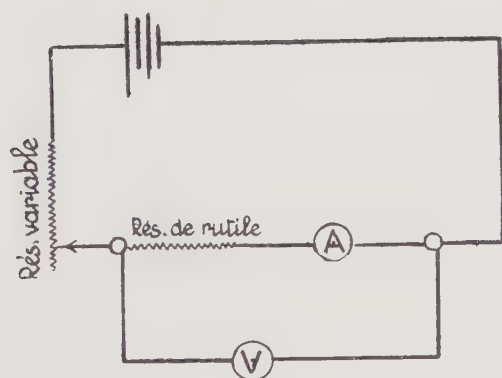


Fig. 10. — Circuit d'essai de l'effet Joule.

COURBE B
Coefficient de température.

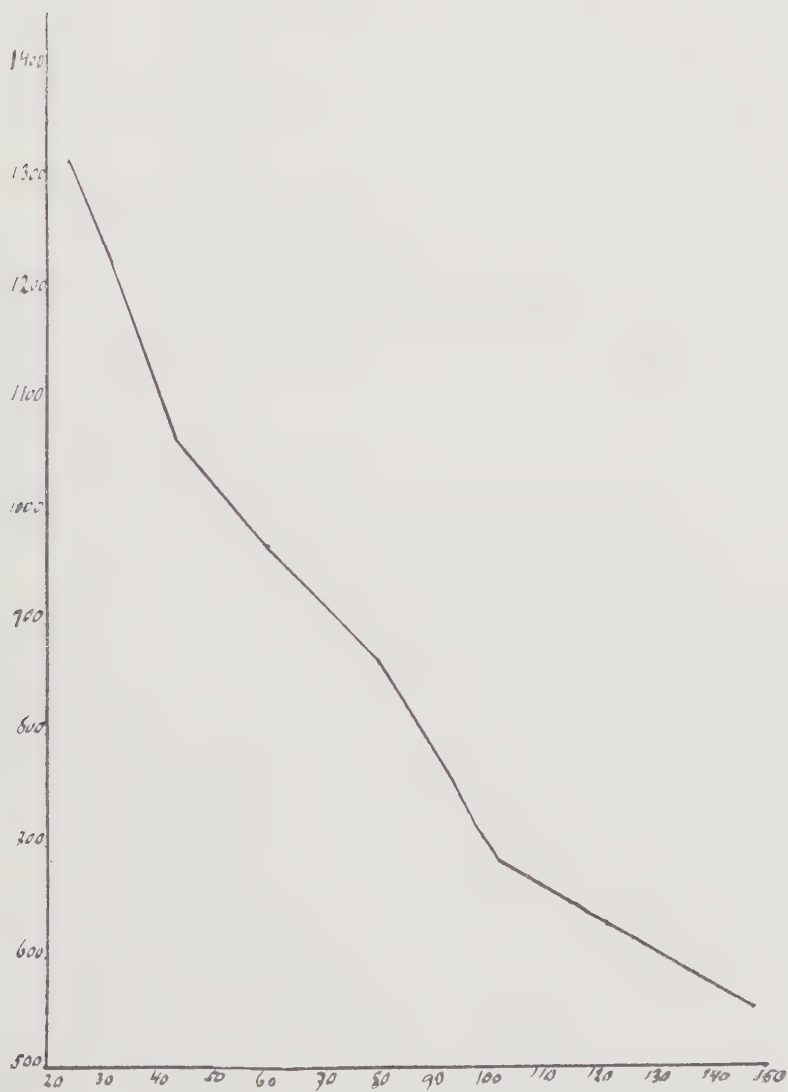


Fig. 11. — Axe horizontal : températures en centigrades.
Axe vertical : résistances en ohms.

Coefficient de température négatif

Le conducteur de titane oxydé doit évidemment être classé avec d'autres conducteurs variables de ce type, tels que les oxydes utilisés dans la lampe de Nernst, PbO^2 , Fe^3O^4 , CdO , etc.

La résistance de ces matières varie en raison inverse de leur température.

Perte de poids au cours de la calcination

Ceci est sans doute une forme de réduction chimique.

Il est permis de supposer qu'une partie de l'oxygène dans la molécule TiO^2 est « fixée » plus faiblement que le reste de cet élément.

On peut citer comme une analogie, la transformation au moyen de la chaleur de Fe^2O^3 en Fe^3O^4 .

Formule chimique du conducteur

Comme nous l'avons démontré ci-dessus, la composition chimique de ce conducteur est variable et ne peut être exprimée par aucune formule définitive.

On peut avancer plusieurs hypothèses plausibles sur sa structure.

Nous préférons supposer que cette matière consiste en un mélange d'oxydes tels que TiO , Ti^2O^3 , TiO^2 .

CONCLUSION DE LA PARTIE PHYSIQUE

Par les effets :

- a) *d'une recristallisation de l'oxyde titanique isolant, ainsi que*
- b) *d'une réduction de son contenu d'oxygène, on peut transformer ledit oxyde en un conducteur électrique utilisable pour des buts pratiques.*

LISTE DES BREVETS DE L'AUTEUR CITES DANS LA THESE

Brevets américains

CHIMIQUES :

N° 1.640,952, Août 30, 1927 :

Method of Transforming Titanium or Rutile and a Product thereof.

N° 1.793,501, Février 24, 1931 :

Methods of Making Titanium Dioxide.

Sev. N° 402.551, Août 6, 1931 :

Methods of Making Magnesium Titanate.

MÉTALLURGIQUES :

N° 1.533,505, Avril 14, 1925 :

Method of Producing Metallic Titanium and its Alloys.

N° 1.593,660, Juillet 27, 1926 :

Process for Reducing Refractory Ones.

CÉRAMIQUES :

N° 1.567,445, Décembre 29, 1925 :

Refractory Materials, Articles Made therefrom, and Method of Making the Same.

N° 1.578,900, Mars 30, 1926 :

Porous Articles of Rutile and Method of Making the Same.

N° 1.774,607, Septembre 2, 1930 :

Method of Bonding Refractories.

ELECTRIQUES :

N° 1.675,117, Juin 26, 1928 :

Electrically Conductive Titanium Oxide. (Voir aussi brevet métallurgique n° 1.533,505.)

Brevets français

N° 702.642, Septembre 25, 1930 (corr. N° am. 1.793,501).

N° 576,489, Janvier 30, 1924 (corresp. N° am. 1.567,445).

N° 576.490, Janvier 30, 1924 (corresp. N° am. 1.675,117).

OUVRAGES ET DOCUMENTS CONSULTÉS

- A. MELLOR. — *A Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry*, Vol. V & VII.
- E. THORPE. — *A Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. VII.
- WATTS. — *Dictionary of Chemistry*, Vol. IV.
- P. PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, Vol. V & VII.
- F. ULLMAN. — *Enzyklopaedie der Technischen Chemie*, Vol. I.
- P. BAUD. — *Chimie industrielle*.
- E. MOLINARI. — *General & Industrial Chemistry*, Vol. I.
- W. M. THORNTON. — *Titanium with Special Reference to the Analysis of Titaniferous Substances*.
- METAL & THERMIT CORPORATION. — *Methods of Analysis*.
- W. SCOTT. — *Methods of Inorganic Analysis*.
- E. BARRAL. — *Précis d'Analyse chimique*, Vol. I.
- U. S. BUREAU of MINES. — *Information Circular* 6.365.
- R. ZSIGMONDY. — *Kolloïdchemie*.
- S. MEUNIER. — *Méthodes de Synthèse en Minéralogie*.
- E. DITTLER. — *Mineralsynthetisches Praktikum*.
- H. C. JONES. — *Elements of Physical Chemistry*.
- P. M. VEZES. — *Leçons de Chimie physique*.
- G. URBAIN. — *L'Energétique des Réactions chimiques*.
- F. BOURION. — *Thermochimie*.
- J. THOMSEN. — *Thermochemistry*.
- AGENDA DUNOD. — *Métallurgie*.
- E. L. RHEAD. — *Metallurgy*.
- K. GOLDSCHMIDT. — *Aluminothermie*.
- A. GRANGER. — *Céramique industrielle*, Vol. I & II.
- A. J. ALLMAND. — *The principles of Applied Electro-Chemistry*.
- W. WATSON. — *A Textbook of Physics*.
- CHAPPUIS & BERGET. — *Leçons de Physique générale*, Vol. I.
- M. BOLL. — *L'Electron et les Applications de l'Electricité*.
- C. W. SWOOPE. — *Lessons in Practical Electricity*.
- C. A. KRAUS. — *The Properties of Electrically Conducting Systems*.
- J. PERRIN. — *Les Eléments de la Physique*.
- AGENDA DUNOD. — *Electricité*.
- Divers catalogues d'appareils de laboratoire.
- Différents brevets cités dans le texte.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
PARTIE PRÉLIMINAIRE	
Revue historique	9
Matériaux essentiels et spéciaux employés dans les expériences..	12
Méthodes de dosages suivies	13
PARTIE CHIMIQUE	
Mise en solution du rutile	18
Synthèse du titanate de soude directe et partielle	20
Synthèse du titanate de magnésium directe et complète	20
Complexes de l'oxyde titanique	51
Interprétations des résultats	53
PARTIE ALUMINOTHERMIQUE	
Insuffisance du procédé de Goldschmidt dans le cas du titane..	57
Introduction dans ledit procédé de facteurs d'action supplémen- taires	61
Recherches de l'ordre « manipulatif »	68
Application pratique du procédé aluminothermique modifié....	70
PARTIE PHYSIQUE	
Introduction	73
Quelques propriétés céramiques du rutile	73
Quelques propriétés électriques de l'oxyde titanique cristallisé...	85
Transformation de l'oxyde titanique en oxyde conducteur	89
Applications pratiques de la transformation	100
Liste des brevets	117
Ouvrages et documents consultés	119

TABLE DES FIGURES

Fig. 1.	Réducteur à l'hydrogène.....	15
— 2.	Four à creuset	33
— 3.	Courbe A (Synthèse de TiO_3Mg)	43
— 4.	Presse à vis	75
— 5.	Electrode en oxyde noir	{ 79
— 6.	Eprouvettes en oxyde noir	
— 7.	Four-moufle électrique (calcination préliminaire)	91
— 8.	Circuit du pont de Wheatstone	95
— 9.	Appareil de réduction	101
— 10.	Circuit d'essai de l'effet Joule	111
— 11.	Courbe B (Coefficient de température)	113

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude de l'adsorption

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1933.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1933.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.
